

Глава 9. Стационарное уравнение Шредингера

Особое место занимают задачи, в которых потенциальная энергия зависит только координат:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = 0.$$

Такие состояния называются **стационарными**, так как в них сохраняется энергия системы E . Отсутствие явной зависимости гамильтониана от времени позволяет выполнить разделение переменных. Волновую функцию ищем в виде произведения

$$(1) \quad \Psi(\mathbf{r}, t) = f(t) \cdot \psi(\mathbf{r}).$$

Множитель $f(t)$ отражает волновую природу частиц в квантовой теории. Мы в этом убедимся, когда выведем для него явное выражение. Подставим (1) в уравнение Шредингера (восьмая глава, (1.8)):

$$i\hbar \cdot \psi(\mathbf{r}) \cdot \frac{df(t)}{dt} = f(t) \cdot \widehat{H}\psi(\mathbf{r})$$

и разделим обе части равенства на произведение $f(t) \cdot \psi(\mathbf{r})$:

$$i\hbar \frac{df(t)}{dt} \frac{1}{f} = \frac{\widehat{H}\psi(\mathbf{r})}{\psi(\mathbf{r})}.$$

Левая часть зависит лишь от времени, а правая — только от пространственных координат. Следовательно, они обе равны одной и той же константе:

$$i\hbar \frac{df(t)}{dt} \frac{1}{f} = \frac{\widehat{H}\psi(\mathbf{r})}{\psi(\mathbf{r})} = E.$$

Легко убедиться, что константа имеет размерность энергии. Таким образом, имеем два уравнения

$$(2a) \quad \frac{df}{dt} = -\frac{i}{\hbar} E \cdot f,$$

$$(2b) \quad \widehat{H}\psi = E \cdot \psi,$$

причём второе показывает, что константа разделения E действительно равна энергии системы. Зависимость волновой функции от времени получаем из (2a):

$$(3) \quad f(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right).$$

Итак, временной множитель стационарного состояния является осциллирующей функцией. Энергии E соответствует частота $\omega = E/\hbar$. Следовательно, формула (3) в той же мере описывает состояние с энергией E , как $\exp(i\omega t)$ — колебания на частоте ω .

Пространственная часть волновой функции удовлетворяет уравнению (2b), которое с учётом выражения (1.7) восьмой главы для оператора Гамильтона можно переписать как:

$$(4) \quad \Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}[E - U(\mathbf{r})]\psi = 0.$$

Мы получили **стационарное уравнение Шредингера**. Полная волновая функция имеет вид

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right) \cdot \psi(\mathbf{r}).$$

Плотность вероятности в стационарном случае не зависит от времени. В самом деле, квадрат модуля временного множителя (3) равен единице:

$$\left| \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right) \right|^2 = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right) \cdot \exp\left(+\frac{i}{\hbar}Et\right) = 1.$$

Следовательно, вероятность W найти частицу в той или иной точке пространства (формула (2.1) восьмой главы) определяется исключительно координатной частью волновой функции:

$$(5) \quad W(\mathbf{r}) \propto |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2.$$

Формула (5) окончательно проясняет смысл функции $f(t)$. Последняя описывает волновые свойства стационарного состояния, но никак не влияет на местоположение частицы.

В одномерном случае (4) сводится к обыкновенному дифференциальному уравнению второго порядка

$$(6) \quad \psi'' + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\psi = 0.$$

Штрихом для краткости обозначен оператор дифференцирования по единственной пространственной координате x :

$$\psi' \equiv \frac{d\psi}{dx}, \quad \psi'' \equiv \frac{d^2\psi}{dx^2}.$$

В дальнейшем мы рассмотрим несколько задач для простейших одномерных потенциалов.

9.1 Свободная частица

Решим уравнение (6) предполагая отсутствие внешних полей, то есть, когда потенциал U равен нулю:

$$(1.1) \quad \psi'' + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0.$$

Введя обозначение

$$(1.2) \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar},$$

получаем уравнение гармонической функции

$$(1.3) \quad \psi'' + k^2 \psi = 0.$$

Его два линейно независимых решения равны:

$$(1.4) \quad \psi_1 = C_1 \exp(ikx), \quad \psi_2 = C_2 \exp(-ikx).$$

Введя частоту

$$\omega = \frac{E}{\hbar},$$

перепишем временную часть волновой функции в виде

$$f(t) = \exp(-i\omega t).$$

Полная волновая функция равна

$$(1.5) \quad \Psi(x, t) = C_1 \exp[i(kx - \omega t)] + C_2 \exp[i(kx + \omega t)].$$

Таким образом, решением уравнения (1.1) являются две плоские волны, распространяющиеся в противоположные стороны. Мы снова вернулись к связи между свободной частицей и монохроматической волной.

Формула (1.5) иллюстрирует важное свойство микромира. А именно, **одному** значению энергии может соответствовать **несколько** различных квантовых состояний. Такие уровни энергии принято называть **вырожденными**, а число квантовых состояний — степенью вырождения, или **статистическим весом**. В данном случае статистический вес равен двум, соответственно числу возможных направлений движения волны. Явление вырождения является типичным для квантовой механики.

В случае одномерного движения вырождение определяется именно возможностью частице свободно двигаться в обоих направлениях. Покажем, что если её движение ограничено хотя бы с одной стороны, то вырождение исчезает.

9.2. Одномерное движение, ограниченное с одной стороны.

Поставим вопрос, насколько могут различаться волновые функции ψ_1 и ψ_2 , являющиеся решением уравнения (6), если они описывают состояния, принадлежащие одному и тому же уровню энергии E . Предполагается, что частица может двигаться неограниченно только в одном из двух направлений по оси x . Покажем, что обе функции описывают одно и то же квантовое состояние. Поскольку они удовлетворяют уравнению (6), мы можем записать

$$\frac{\psi_1''}{\psi_1} = \frac{2m}{\hbar^2}(U - E) = \frac{\psi_2''}{\psi_2}$$

или

$$\psi_1'' \cdot \psi_2 - \psi_2'' \cdot \psi_1 = 0.$$

В последнем равенстве прибавим и вычтем произведение $\psi_1' \cdot \psi_2'$. После этого становится ясно, что оно является производной следующего уравнения:

$$(2.1) \quad \psi_1' \cdot \psi_2 - \psi_2' \cdot \psi_1 = \text{const.}$$

Теперь воспользуемся условием ограниченности движения в одном из направлений. В направлении, куда частица двигаться не имеет права, обе волновые функции обращаются в нуль. Следовательно, константа в правой части (2.1) равна нулю, так что

$$\frac{\psi_1'}{\psi_1} = \frac{\psi_2'}{\psi_2}.$$

После повторного интегрирования получим

$$\psi_2 = C \cdot \psi_1.$$

Согласно пункту «Принцип суперпозиции» раздела 2.1 восьмой главы, волновые функции, различающиеся лишь постоянным множителем, описывают одно и то же состояние.

Итак, вырождение отсутствует, если движение частицы вдоль прямой ограничено хотя бы с одной стороны.

9.3 Частица в потенциальном ящике

Рассмотрим задачу о прямоугольной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками. На рис.9.3.1 ей соответствует потенциал следующего вида: В промежутке $0 < x < L$ он равен

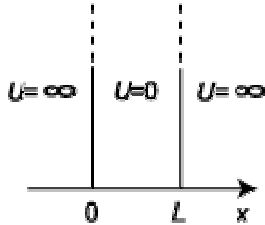


Рис. 9.3.1. Потенциальная яма с бесконечно высокими стенками

нулю и частица там движется свободно, а за пределами этого интервала ($x < 0$ и $x > L$) потенциал равен бесконечности. В области $0 \leq x \leq L$ уравнение Шредингера сводится к (1.1). В задаче о свободной частице мы получили осциллирующие решения, которые записали в виде экспоненты с мнимыми показателями $\pm ikx$. Сейчас нам удобнее перейти к эквивалентному представлению, содержащему синус и косинус:

$$(3.1) \quad \psi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx).$$

Константы A , B и k найдём из граничных условий и нормировки волновой функции. На стенках волновая функция обращается в нуль, так как в силу бесконечности потенциала частица не может выйти за пределы интервала $0 \leq x \leq L$. Первое граничное условие даёт

$$\psi(0) = 0 \quad \Rightarrow \quad B = 0,$$

что позволяет уточнить (3.1):

$$\psi(x) = A \sin(kx).$$

Второе условие

$$\psi(L) = 0$$

накладывает ограничения на величину волнового числа частицы. В самом деле, из уравнения

$$\sin(kL) = 0$$

вытекает

$$(3.2) \quad kL = \pi n, \quad n = 1, 2, \dots$$

Значение $n = 0$ не имеет смысла, так как в этом случае волновая функция повсюду равна нулю, что означает отсутствие частицы в ящике. Таким образом, мы получили решение

$$\psi_n(x) = A \sin\left(n \frac{\pi}{L} x\right).$$

Константу A найдём из условия нормировки (формула (2.7) восьмой главы):

$$A = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

для любого n . Итак, нормированная волновая функция n -го состояния равна

$$(3.3) \quad \psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(n \frac{\pi}{L} x\right).$$

Собственному вектору задачи (2.3), согласно (2.2), соответствует собственное значение энергии

$$(3.4) \quad E_n = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} = \varepsilon_0 n^2.$$

Здесь введено обозначение ε_0 для элементарного кванта энергии:

$$(3.4a) \quad \varepsilon_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$$

Мы получили дискретный энергетический спектр, иными словами — квантование энергии. Состояние, в котором частица имеет **самое низкое** из всех возможных **значение энергии**, принято называть **основным**. В рассматриваемой задаче основное состояние отвечает значению $n = 1$. Остальные уровни энергии называют **возбуждёнными**.

Обратим внимание на то, что в потенциальном ящике энергия не может принимать нулевого значения:

$$(3.5) \quad E_{\min} = E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}.$$

Объяснение этому факту даёт соотношение неопределенностей Гейзенберга. Если мы локализуем частицу на отрезке длиной L :

$$\Delta x \sim L,$$

то она получает импульс

$$\Delta p \sim \frac{\hbar}{\Delta x} \sim \frac{\hbar}{L},$$

а, следовательно, её минимальная энергия составит

$$E_{\min} \sim \frac{(\Delta p)^2}{m} = \frac{\hbar^2}{mL^2},$$

что с точностью до численного множителя совпадает с величиной ϵ_0 . Таким образом, частица микроскопической массы не может находиться в состоянии покоя, если она заключена внутри ограниченной области.

Формулы (3.3) и (3.4) показывают, что волновая функция однозначно определяется значением энергии. Таким образом, в данном случае вырождение не имеет места, в согласии с общим результатом, полученным в предыдущем разделе.

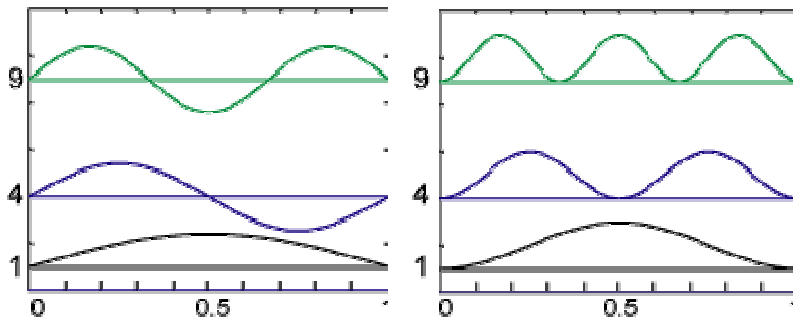


Рис. 9.3.2. Волновая функция (слева) и вероятность (справа) для $n=1, 2, 3$.

На рис.9.3.2 изображены волновая функция $\psi(x)$ (слева) и вероятность $W(x)$ (справа) для трёх первых значений $n = 1, 2, 3$. По горизонтальной оси отложено отношение x/L . Чёрным цветом обозначено основное состояние, синим — $n = 2$ и зелёным — $n = 3$. Прямые линии параллельные оси x (1, 4 и 9) отмечают значение энергии. В тех точках, где волновая функция обращается в нуль, частица никогда не будет обнаружена. Это противоречит представлениям классической механики. Нулям функции $W(x)$ соответствуют узлы стоячих волн в теории колебаний.

Подсчитаем число узлов волновой функции. Функция, описывающая основное состояние частицы, обращается в нуль только на концах интервала, а внутри него она узлов не имеет. В первом возбуждённом состоянии волновая функция имеет ровно один корень внутри отрезка $(0, L)$, во втором — два и так далее. Здесь проявляются общие закономерности одномерного движения. В математике известна так называемая осцилляционная теорема, справедливая для дискретного спектра энергии. Она связывает друг с другом номер волновой функции и число узлов. Перенумеруем собственные значения оператора с помощью числа n , принимающего следующий ряд значений:

N

А именно, функция $\psi_n(x)$, соответствующая $n+1$ -му по величине собственному значению E_n , при конечных значениях аргумента обращается в нуль ровно n раз. Если, как в рассматриваемой задаче, частица может находиться только на ограниченном отрезке оси x , то речь идёт о нулях функции $\psi_n(x)$ внутри этого отрезка. Волновая функция основного состояния узлов не имеет.

Плотность вероятности, соответствующая очень большим значениям n , быстро осциллирует (рис.9.3.3). В случае прибора с конечной разрешающей способностью в его апертуру попадает много пиков, и мы таких осцилляций не обнаружим. Так квантовая механика переходит в классическую.

Длина волны де Бройля

$$\lambda_n = \frac{2\pi}{k_n} = \frac{2L}{n}$$

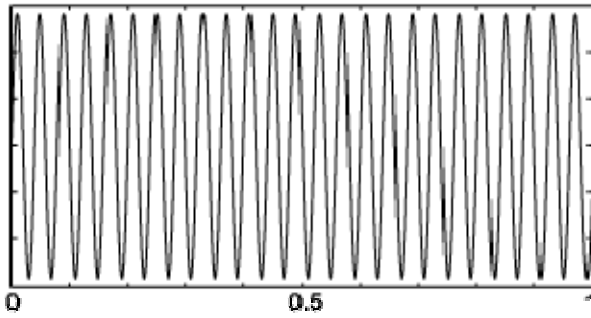


Рис. 9.3.3. Волновая функция в классическом пределе.

в классическом пределе $n \gg 1$ значительно меньше размеров системы L . Это случай геометрической оптики (классической механики), когда волновыми свойствами частицы можно пренебречь. Квантование энергии при этом тоже становится незаметным. Разность энергий $\Delta E_{n, n+\Delta n}$ между уровнями с номерами n и Δn при больших значениях n может быть вычислена с помощью производной функции (3.4) по n :

$$(3.6) \quad \Delta E_{n, n+\Delta n} = \frac{dE_n}{dn} \cdot \Delta n = 2n\varepsilon_0 \cdot \Delta n.$$

При увеличении квантового числа n энергетическая щель между двумя соседними уровнями ($\Delta n = 1$) растёт медленнее, чем энергия уровней:

$$(3.7) \quad \frac{\Delta E_{n, n+1}}{E_n} = \frac{2}{n}.$$

Таким образом, сильно возбуждённые состояния в классическом пределе ($n \rightarrow \infty$) практически сливаются друг с другом и образуют спектр, близкий к непрерывному.

Некоторые примеры

1. Макроскопическая частица в макроскопических масштабах: $m = 1\text{ г}$, $L = 1\text{ см}$. Для неё

$$\varepsilon_0 \sim \frac{\hbar^2}{mL^2} \sim 10^{-54} \text{ эрг} \sim 10^{-42} \text{ эВ}.$$

Такую величину измерить невозможно. Оценим величину квантового числа при скорости движения $v = 1\text{ см/сек}$. Кинетическая энергия $\sim mv^2$ составляет около 1 эрг.

По формуле (3.4) оценим номер уровня:

$$n = \sqrt{\frac{E_n}{\varepsilon_0}} \sim \sqrt{\frac{1}{10^{-54}}} = 10^{27}.$$

Энергетическая щель между соседними уровнями, согласно (3.6), составляет около 10^{-27} эрг.

Эта величина слишком мала, чтобы её можно было обнаружить. Таким образом, макроскопическая частица находится на очень высоком квантовом уровне, а расстояние между соседними уровнями настолько мало, что квантовых свойств мы наблюдать не будем. Поэтому энергетический спектр является практически непрерывным, в соответствии с (3.7).

2. Электрон в макроскопических масштабах длин: $m \sim 10^{-27}\text{ г}$, $L \sim 1\text{ см}$. Здесь

$$\varepsilon_0 \sim 10^{-15} \text{ эВ}.$$

Это также ненаблюдаемая величина.

3. Электрон в атоме: $L \sim 10^{-8}\text{ см}$. В этом случае квант энергии

$$\varepsilon_0 \sim 10 \text{ эВ}$$

оказывается сравнимым с энергией основного состояния атома (формула (2.2.1) раздела 1.2.2 первой главы).

Приведённые примеры позволяют сделать следующие выводы. **Дискретность** энергетического спектра **заметна** только для **микроскопических частиц в микроскопических масштабах**. Энергия макроскопических частиц на любых масштабах, а также микрочастиц в макроскопических масштабах имеет спектр, практически неотличимый от непрерывного.

9.4 Высокий потенциальный порог

Согласно классической механике, частица, налетая на потенциальный порог, проскакивает его, если её энергия достаточно велика. В противном случае она отражается от

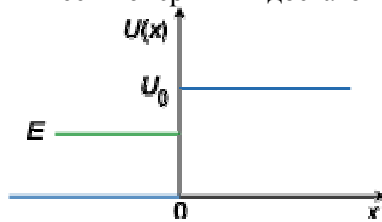


Рис.9.4.1. Потенциальный порог.

барьера. В квантовой механике ситуация сложнее. Рассмотрим потенциал, изображённый на рис.9.4.1. График потенциальной энергии изображён синей линией. Она обращается в нуль в области отрицательных значений аргумента и равна постоянной величине U_0 для $x \geq 0$:

$$(4.1) \quad U(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ U_0, & x \geq 0. \end{cases}$$

В точке $x = 0$ потенциальная энергия терпит разрыв. Энергия налетающей частицы E помечена зелёным цветом. В этом разделе мы будем считать, что энергия частицы меньше потенциального барьера:

$$(4.2) \quad E < U_0.$$

В классической механике такое неравенство означает отражение частицы. Переходим к решению уравнения Шредингера. Для отрицательных значений аргумента оно записывается как

$$(4.3) \quad \psi_1'' + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi_1 = 0,$$

а в области $x \geq 0$ имеет вид

$$(4.4) \quad \psi_1'' - \frac{2m}{\hbar^2} (U_0 - E) \psi_1 = 0.$$

Решение этих уравнений должно удовлетворять следующим условиям:

$$(4.5a) \quad |\psi| < \infty,$$

$$(4.5b) \quad \psi_1(0) = \psi_2(0),$$

$$(4.5c) \quad \psi_1'(0) = \psi_2'(0).$$

Условие (4.5a) ограниченности волновой функции вытекает из того, что вероятность $|\psi|^2$ обнаружить частицу в той или иной точке пространства должна быть конечной величиной. Требование непрерывности волновой функции (4.5b) отражает отсутствие процессов рождения и аннигиляции частиц. Непрерывность первой производной является следствием ограниченности потенциала. Для вывода (4.5c) уединим вторую производную в левой части уравнения Шредингера (6):

$$(4.6) \quad \psi'' = \frac{2m}{\hbar^2} (U - E) \cdot \psi.$$

Если все величины в правой части ограничены:

$$|E|, |U|, |\psi| < \infty,$$

то из (4.6) следует ограниченность второй производной волновой функции. Отсюда, в свою очередь, вытекает непрерывность ψ' . В предыдущем разделе потенциал на краях интервала $0 \leq x \leq L$ обращался в бесконечность (рис. 9.3.1). Именно там первая производная ψ' терпит разрывы, приводящие к изломам волновой функции в точках 0 и L .

Приступим к решению задачи. Введём волновые числа

$$k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad k_2 = \frac{\sqrt{2m(U-E)}}{\hbar},$$

с которыми уравнения (4.3) и (4.4) преобразуются в

$$\psi_1'' + k_1^2 \psi_1 = 0,$$

$$\psi_2'' - k_2^2 \psi_2 = 0.$$

Первое уравнение имеет осциллирующие решения, аналогичные (3.1). Но сейчас нам удобнее перейти к их экспоненциальному представлению с мнимой единицей:

$$\psi_1 = A \exp(ik_1 x) + B \exp(-ik_1 x).$$

Решение второго уравнения — линейная комбинация убывающей и растущей экспонент:

$$\psi_2 = C \exp(-k_2 x) + D \exp(k_2 x).$$

Граничные условия (4.5) дают три уравнения:

$$(a) \Rightarrow D = 0,$$

$$(b) \Rightarrow A + B = C,$$

$$(c) \Rightarrow A - B = i \frac{k_2}{k_1} C.$$

С их помощью константы A и B могут быть выражены через C :

$$(4.7) \quad \begin{aligned} A &= \frac{C}{2} \left(1 + i \frac{k_2}{k_1} \right) = a \cdot \exp(i\varphi); \\ B &= \frac{C}{2} \left(1 - i \frac{k_2}{k_1} \right) = a \cdot \exp(-i\varphi). \end{aligned}$$

Мы ввели обозначения

$$a = \frac{C}{2} \sqrt{1 + \frac{k_2^2}{k_1^2}}, \quad \varphi = \operatorname{arctg} \left(\frac{k_2}{k_1} \right).$$

Таким образом, в области $x < 0$, где движение разрешено и в классической механике, мы получаем осциллирующее решение

$$(4.8) \quad \psi_1 = a \left\{ \exp[i(k_1 x + \varphi)] + \exp[-i(k_1 x + \varphi)] \right\} = 2a \cos(k_1 x + \varphi).$$

Оно представляет сложение двух волн равной амплитуды. Первое слагаемое описывает падающую волну, второе — отражённую, их сумма — стоячую волну.

Перейдём к области $x > 0$, запрещённой для движения классической частицы. Константу C удобно выразить через параметры a и φ :

$$C = A + B = ae^{i\varphi} + ae^{-i\varphi} = 2a \cos \varphi.$$

Решением здесь является экспоненциально затухающая функция

$$(4.9) \quad \psi_2 = 2a \cos \varphi \cdot \exp(-k_2 x).$$

На расстоянии $x_0 = 1/k_2$ она убывает в e раз. Соответственно, вероятность обнаружить частицу на расстоянии x_0 от порога равна $|\psi_2|^2 \approx 0.1$. Формула (4.9) показывает, что квантовая частица может проникать сквозь потенциальный барьер даже в том случае, когда её энергия E меньше его высоты U_0 . В пределе классической физики величина x_0 стремится к нулю вместе с постоянной Планка.

Чем больше энергия E частицы, тем дальше проникает она в классически запрещённую область движения. Если мы будем увеличивать энергию E , приближая её к U_0 , то величина x_0 неограниченно растёт. Это соответствует классическим представлениям о том, что частица с энергией $E \geq U_0$ должна беспрепятственно проходить потенциальный барьер.

Попробуем обнаружить частицу в окрестности точки x_0 , например, подсветив её фотоном. Частица будет локализована в пространстве с точностью

$$\Delta x \sim x_0.$$

Согласно принципу неопределённостей Гайзенберга, мы сообщим ей импульс

$$\Delta p \sim \frac{\hbar}{\Delta x} \sim \frac{\hbar}{x_0},$$

то есть, частица приобретает дополнительную энергию

$$\Delta E = \frac{(\Delta p)^2}{2m} \sim \frac{\hbar^2}{2m x_0^2} = \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m} = U - E.$$

Величина энергии, полученной частицей, позволяет последней преодолеть потенциальный барьер. Таким образом, подсветив частицу, мы можем обнаружить её в области, недоступной для классического движения; но её энергия будет превышать пороговую.