
Раздел 3

ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ СТАЦИОНАРНЫХ ЗАДАЧ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

ЛЕКЦИЯ 13

Точное решение уравнения Шредингера возможно только для некоторых простейших потенциальных полей, соответствующих идеализированным системам. При исследовании реальных атомных и ядерных систем приходится прибегать к приближенным методам вычисления собственных значений и собственных функций гамильтониана. В последнее время большое значение приобретают численные методы решения задач квантовой механики с использованием вычислительных машин. В этом же разделе мы рассмотрим только некоторые аналитические методы приближенного решения уравнения Шредингера, причем ограничимся случаем гамильтонианов с чисто дискретным спектром.

§ 46. Вариационный метод

1. Вариационный принцип

Рассмотрим функционал

$$J(\psi, \psi^*) = \int \psi^*(\xi) \hat{H} \psi(\xi) d\xi, \quad (46.1)$$

где \hat{H} — гамильтониан системы, $\psi(\xi)$ — произвольная функция из пространства состояний L_2 . Покажем, что экстремали этого

функционала при дополнительном условии нормировки

$$\int \psi^*(\xi)\psi(\xi)d\xi = 1 \quad (46.2)$$

совпадают с нормированными решениями стационарного уравнения Шредингера

$$\widehat{H}\psi = E\psi. \quad (46.3)$$

Действительно, необходимым условием экстремальности функционала (46.1) при дополнительном условии (46.2) является равенство нулю вариации:

$$\delta(J(\psi, \psi^*) - \lambda \int \psi^*(\xi)\psi(\xi) d\xi) = 0, \quad (46.4)$$

λ — неопределенный множитель Лагранжа. Раскрывая это условие, получаем

$$\begin{aligned} \int \delta\psi^*(\xi)\widehat{H}\psi(\xi) d\xi + \int \psi^*(\xi)\widehat{H}\delta\psi(\xi) d\xi - \\ - \lambda \int \delta\psi^*(\xi)\psi(\xi) d\xi - \lambda \int \psi^*(\xi)\delta\psi(\xi) d\xi = 0. \end{aligned}$$

Используя эрмитовость гамильтониана, приводим это уравнение к виду

$$\int \delta\psi^*(\xi)(\widehat{H}\psi - \lambda\psi) d\xi + \int \delta\psi(\widehat{H}^*\psi^* - \lambda\psi^*) d\xi = 0.$$

Поскольку это равенство должно выполняться при произвольных независимых вариациях $\delta\psi^*$ и $\delta\psi$, получаем

$$\widehat{H}\psi = \lambda\psi, \quad \widehat{H}^*\psi^* = \lambda\psi^*.$$

Эти уравнения эквивалентны, так как $\lambda^* = \lambda$ в силу вещественности всех собственных значений эрмитова оператора.

Вводя обозначение $\lambda \equiv E$, получаем стационарное уравнение Шредингера (46.3)

$$\widehat{H}\psi = E\psi.$$

Таким образом, решение поставленной вариационной задачи на условный экстремум эквивалентно решению уравнения Шредингера.

Покажем, что абсолютный минимум функционала $J(\psi, \psi^*)$ при дополнительном условии (46.2) совпадает с энергией основного состояния системы E_0 .

Выше мы предположили, что гамильтониан \hat{H} имеет чисто дискретный спектр:

$$\hat{H}\varphi_n = E_n\varphi_n, \quad \langle \varphi_n | \varphi_m \rangle = \delta_{nm}. \quad (46.5)$$

Тогда множество собственных функций $\{\varphi_n\}_{0^\infty}$ является полным набором, а поэтому любую функцию $\psi \in L_2$ можно представить в виде

$$\psi(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \varphi_n(\xi). \quad (46.6)$$

Из условия нормировки $\|\psi\| = 1$ следует, что

$$\sum_{n=0}^{\infty} |a_n|^2 = 1. \quad (46.7)$$

Тогда $J(\psi, \psi^*)$ можно представить в виде

$$\begin{aligned} J(\psi, \psi^*) &= \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_{nm} a_n^* a_m \langle \varphi_n | \hat{H} | \varphi_m \rangle = \\ &= \sum_{nm} a_n^* a_m E_m \delta_{nm} = \sum_{n=0}^{\infty} E_n |a_n|^2. \end{aligned} \quad (46.8)$$

Поскольку $E_n \geq E_0$ ($n = 0, 1, 2, \dots$), получаем

$$J(\psi, \psi^*) \geq \sum_{n=0}^{\infty} E_0 |a_n|^2 = E_0,$$

т. е.

$$J(\psi, \psi^*) \geq E_0. \quad (46.9)$$

Следовательно, абсолютный минимум $J(\psi, \psi^*)$ совпадает с E_0 .

Предположим, что собственная функция основного состояния $\psi = \varphi_0$ найдена. Тогда для определения E_1 и φ_1 надо найти абсолютный минимум функционала $J(\psi, \psi^*)$ при двух дополнительных условиях:

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1, \quad \langle \varphi_0 | \psi \rangle = 0.$$

Первое из них выражает требование нормировки, а второе — требование ортогональности ψ к функции основного состояния. В силу этого последнего условия в разложении (46.6) имеем $a_0 = 0$. Поэтому условие нормировки (46.7) принимает вид

$$\sum_{n=1}^{\infty} |a_n|^2 = 1.$$

При этом для функционала $J(\psi, \psi^*)$ в соответствии с (46.8) получаем

$$J(\psi, \psi^*) = \sum_{n=1}^{\infty} E_n |a_n|^2 \geq \sum_{n=1}^{\infty} E_1 |a_n|^2 = E_1 |a_n|^2 = E_1,$$

т. е.

$$J(\psi, \psi^*) \geq E_1. \quad (46.10)$$

Аналогичное рассмотрение показывает, что для определения энергии n -го уровня E_n надо найти абсолютный минимум функционала (46.1) при $(n + 1)$ -м дополнительном условии:

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1, \quad \langle \varphi_i | \psi \rangle = 0 \quad (i = 0, 1, 2, \dots, n - 1). \quad (46.11)$$

2. Вариационный метод Ритца

Решение поставленной вариационной задачи позволяет получить точное решение уравнения Шредингера. Для приближенного решения уравнения вариационным методом минимум функционала $J(\psi, \psi^*)$ ищется не во всем пространстве L_2 , а только в его некотором небольшом подпространстве. Например, в качестве этого подпространства можно взять множество квадратично-интегрируемых функций определенного аналитического вида с несколькими параметрами $\alpha, \beta, \dots, \mu$:

$$\psi(\xi; \alpha, \beta, \dots, \mu).$$

Тогда функционал $J(\psi, \psi^*)$ превращается в функцию этих параметров:

$$J(\psi, \psi^*) = J(\alpha, \beta, \dots, \mu), \quad (46.12)$$

и задача сводится к нахождению минимума этой функции при дополнительном условии нормировки. Необходимое условие минимума приводит к системе уравнений:

$$\partial F / \partial \alpha = 0, \quad \partial F / \partial \beta = 0, \quad \dots, \quad \partial F / \partial \mu = 0, \quad (46.13)$$

где

$$F(\alpha, \beta, \dots, \mu) = J(\alpha, \beta, \dots, \mu) - E\langle\psi|\psi\rangle. \quad (46.14)$$

Этот метод приближенного решения вариационной задачи называется *прямым вариационным методом Рунца*.

Выбор «пробной» функции $\psi(\xi; \alpha, \beta, \dots, \mu)$ базируется на качественном анализе с учетом симметрии задачи. В случае удачного выбора этой функции хорошая точность окончательного результата может быть получена при использовании небольшого количества параметров.

3. Пример: основное состояние атома гелия

В качестве примера использования вариационного метода найдем энергию и волновую функцию основного состояния двух-электронного атома, в частности атома гелия. Гамильтониан этой системы, состоящей из двух электронов с зарядом e и массой μ и ядра с зарядом $Z|e|$, запишем в виде

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2\mu} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{|r_1 - r_2|}, \quad (46.15)$$

где r_1, r_2 — координаты электронов относительно ядра, $\hat{\mathbf{p}}_1, \hat{\mathbf{p}}_2$ — операторы их импульсов.

Пробную функцию возьмем в виде

$$\psi(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2; \beta) = \psi_1(\hat{\mathbf{r}}_1; \beta)\psi_2(\hat{\mathbf{r}}_2; \beta), \quad (46.16)$$

где

$$\psi_i(\hat{\mathbf{r}}_i; \beta) = \frac{\beta^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi a^3}} \exp\left(-\frac{\beta}{a} r_i\right), \quad a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}, \quad (46.17)$$

волновая функция основного состояния одноэлектронного атома, заряд ядра которого есть $\beta|e|$, а β играет роль вариационного параметра. Нетрудно видеть, что функция (46.16) при $\beta = Z$ является собственной функцией гамильтониана (46.15), если из него исключить последний член, описывающий взаимодействие электронов друг с другом. Энергия этого состояния есть

$$E_0 = -Z^2 \varepsilon_0, \quad \varepsilon_0 = \mu e^4 / \hbar^2. \quad (46.18)$$

В нашей вариационной задаче параметр β эффективно учитывает отталкивание электронов друг от друга, а поэтому следует ожидать, что его значение должно быть меньше Z .

Функционал (46.14) в нашем случае принимает вид

$$F(\beta) = F_1(\beta) + F_2(\beta) + F_3(\beta) - E, \quad (46.19)$$

где

$$F_1(\beta) = \frac{1}{2\mu} \langle \psi | \widehat{\mathbf{p}}_1^2 + \widehat{\mathbf{p}}_2^2 | \psi \rangle = \frac{1}{\mu} \langle \varphi_1 | \widehat{\mathbf{p}}_1^2 | \varphi_1 \rangle, \quad (46.20)$$

$$F_2(\beta) = -Ze^2 \left\langle \psi \left| \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right| \psi \right\rangle = -2Ze^2 \left\langle \psi_1 \left| \frac{1}{r_1} \right| \psi_1 \right\rangle, \quad (46.21)$$

$$F_3(\beta) = e^2 \left\langle \psi \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \psi \right\rangle. \quad (46.22)$$

Здесь мы воспользовались тем, что функции (46.17) нормированы на единицу при любом положительном значении параметра β .

Первый член $F_1(\beta)$ есть среднее значение кинетической энергии электронов. Второй член $F_2(\beta)$ является средним значением потенциальной энергии взаимодействия электронов с ядром, а последний член $F_3(\beta)$ — средним значением энергии взаимодействия электронов друг с другом.

Приступаем к вычислению матричных элементов. При вычислении $F_1(\beta)$ удобно воспользоваться соотношением

$$\langle \psi_1(r) | \widehat{\mathbf{p}}_1^2 | \psi_1(r) \rangle = \langle \widehat{\mathbf{p}}_1 \psi_1 | \widehat{\mathbf{p}}_1 \psi_1 \rangle = \hbar \langle \partial \psi_1 / \partial r | \partial \psi_1 / \partial r \rangle.$$

Подставляя сюда (46.17), легко находим

$$F_1(\beta) = \beta^2 \varepsilon_0. \quad (46.23)$$

Используя (46.21), получим

$$F_2(\beta) = -2\beta Z \varepsilon_0. \quad (46.24)$$

Для вычисления матричного элемента (46.22) разложим его оператор по сферическим функциям (см. (Д7.20)):

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \begin{cases} \frac{4\pi}{r_1} \sum_{lm} \frac{1}{2l+1} \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^l Y_{lm}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{lm}(\theta_2, \varphi_2) & \text{при } r_1 > r_2, \\ \frac{4\pi}{r_2} \sum_{lm} \frac{1}{2l+1} \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^l Y_{lm}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{lm}(\theta_2, \varphi_2) & \text{при } r_1 < r_2, \end{cases} \quad (46.25)$$

где (θ_1, φ_1) — направление вектора \mathbf{r}_1 , (θ_2, φ_2) — направление вектора \mathbf{r}_2 , и воспользуемся ортонормированностью сферических функций.

Окончательно получаем

$$F_3(\beta) = \frac{5}{8}\beta\varepsilon_0. \quad (46.26)$$

Подставляя (46.23), (46.24), (46.26) в (46.19), находим

$$F(\beta) = (\beta^2 - 2\beta(Z - 5/16))\varepsilon_0 - E. \quad (46.27)$$

Из условия экстремума

$$\partial F(\beta)/\partial\beta = 0 \quad (46.28)$$

получаем

$$\beta = (Z - 5/16). \quad (46.29)$$

Используя это значение вариационного параметра, находим согласно (46.9) энергию основного состояния атома гелия

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = F_1(\beta) + F_2(\beta) + F_3(\beta) = -\beta^2\varepsilon_0. \quad (46.30)$$

Мы видим, что, как и предполагалось, $\beta < Z$, а энергия основного состояния атома гелия больше энергии, которая была бы в отсутствие взаимодействия между электронами. Подставляя (46.29) в (46.16), найдем волновую функцию состояния. Заметим, что параметр β играет роль эффективного заряда ядра.

§ 47. Адиабатическое приближение

Адиабатическое приближение используется при рассмотрении физических систем, состоящих из двух подсистем 1 и 2, средние скорости движения которых существенно различны. Примером такой системы может служить молекула, состоящая из ядер и электронов. Масса ядра в тысячи раз превосходит массу электрона, и ядра в среднем движутся значительно медленнее электронов. Представим гамильтониан системы в виде

$$\hat{H}(\xi_1, \xi_2) = \hat{H}_1(\xi_1) + \hat{H}_2(\xi_2) + \hat{V}(\xi_1, \xi_2), \quad (47.1)$$

где $\hat{H}(\xi_1)$ — гамильтониан медленной подсистемы 1, характеризующейся координатами ξ_1 , $\hat{H}_2(\xi_2)$ — гамильтониан быстрой подсистемы 2, $\hat{V}(\xi_1, \xi_2)$ — потенциальная энергия взаимодействия

подсистем. Стационарные состояния системы определяются уравнением Шредингера

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (47.2)$$

Рассмотрим уравнение

$$\hat{H}_0\varphi_n(\xi_2, \xi_1) = \varepsilon_n(\xi_1)\varphi_n(\xi_2; \xi_1), \quad \hat{H}_0 = \hat{H}_2(\xi_2) + \hat{V}(\xi_1, \xi_2), \quad (47.3)$$

в котором координаты ξ_1 медленной подсистемы играют роль параметров. Это уравнение определяет энергии $\varepsilon_n(\xi_1)$ и волновые функции $\varphi_n(\xi_2, \xi_1)$ стационарных состояний быстрой подсистемы при фиксированных значениях координат ξ_1 медленной подсистемы. Если решения этого уравнения найдены, решения уравнения (47.2) можно искать в виде

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) = \sum_n \Phi_n(\xi_1)\varphi_n(\xi_2; \xi_1). \quad (47.4)$$

Подставим (47.4) в уравнение (47.2), умножим обе части уравнения на $\varphi_m^*(\xi_2; \xi_1)$ и проинтегрируем по ξ_2 , принимая во внимание (47.3) и ортонормированность функций $\varphi_n(\xi_2; \xi_1)$. В результате приходим к системе уравнений

$$(\hat{H}_1(\xi_1) + \varepsilon_m(\xi_1) - E)\Phi_m(\xi_1) = Q_m, \quad (47.5)$$

где

$$Q_m = \hat{H}_1(\xi_1)\Phi_m(\xi_1) - \sum_n \int \varphi_m^*(\xi_2; \xi_1)\hat{H}_1(\xi_1)\Phi_n(\xi_1)\varphi_n(\xi_2; \xi_1) d\xi_2. \quad (47.6)$$

Система уравнений (47.5) эквивалентна исходному уравнению Шредингера (47.2). Если правые части от этих уравнений могут считаться малыми, систему можно решать методом последовательных приближений. В нулевом приближении, когда отлагается равным нулю, получаем

$$(\hat{H}_1(\xi_1) + \varepsilon_m(\xi_1))\Phi_{m\nu}(\xi_1) = E_{m\nu}\Phi_{m\nu}(\xi_1). \quad (47.7)$$

Это приближение называется адиабатическим. В этом приближении система уравнений (47.5) распадается на независимые уравнения, каждое из которых определяется каким-либо собственным значением $\varepsilon_m(\xi_1)$ гамильтониана \hat{H}_0 . При этом волновая функция системы согласно (47.4) есть

$$\Psi_{m\nu}(\xi_1, \xi_2) = \Phi_{m\nu}(\xi_1)\varphi_m(\xi_2; \xi_1), \quad (47.8)$$

т. е. каждому состоянию движения $\varphi_m(\xi_2; \xi_1)$ быстрой подсистемы соответствуют состояния движения $\Psi_{m\nu}(\xi_1, \xi_2)$ всей системы, различающиеся квантовыми числами ν . Уравнение (47.7) имеет вид уравнения Шредингера для функции $\Phi_{m\nu}(\xi_1)$, причем $\varepsilon_m(\xi_1)$ играет роль потенциальной энергии, а $E_{m\nu}$ есть энергия стационарного состояния всей системы.

В § 57 мы получим в адиабатическом приближении уравнения для нахождения стационарных состояний простейшей молекулы H_2^+ .

§ 48. Квазиклассическое приближение

Это приближение позволяет сформулировать метод приближенного решения уравнения Шредингера, основанный на использовании малости постоянной Планка \hbar .

Рассмотрим одномерное движение частицы в поле с потенциальной энергией $V(x)$. Соответствующее стационарное уравнение Шредингера имеет вид

$$\psi''(x) + (2\mu/\hbar^2)(E - V(x))\psi(x) = 0. \quad (48.1)$$

Будем искать его решение в виде

$$\psi(x) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\sigma(x)\right), \quad (48.2)$$

где $\sigma(x)$ — некоторая функция, имеющая размерность действия. Будем ее называть фазовой функцией. Подставляя (48.2) в (48.1), получаем для нее уравнение

$$(\sigma')^2 - i\hbar\sigma'' - p^2(x) = 0, \quad (48.3)$$

где

$$p(x) \equiv [2\mu(E - V(x))]^{\frac{1}{2}} \quad (48.4)$$

есть классический импульс частицы с массой μ , находящейся в точке x . Это неоднородное нелинейное дифференциальное уравнение, конечно, эквивалентно исходному уравнению Шредингера.

Предположим, что в некоторой задаче фазовую функцию можно представить в виде разложения по параметру \hbar/i :

$$\sigma(x) = \sigma_0(x) + (\hbar/i)\sigma_1(x) + (\hbar/i)^2\sigma_2(x) + \dots \quad (48.5)$$

Подставляя это разложение в уравнение (48.3) и приравнявая нулю коэффициенты при различных степенях \hbar , получаем систему уравнений для компонент фазовой функции

$$(\sigma'_0)^2 = p^2(x), \quad (48.6)$$

$$2\sigma'_0\sigma'_1 + \sigma''_0 = 0, \quad 2\sigma'_0\sigma'_2 + (\sigma'_1)^2 + \sigma''_1 = 0 \dots \quad (48.7)$$

Сравнивая (48.6) с (48.3), мы видим, что пренебрежение всеми компонентами фазовой функции, кроме $\sigma_0(x)$, соответствует пренебрежению в уравнении (48.3) членом $i\hbar\sigma''$. В свою очередь, это возможно, если выполняется неравенство

$$\hbar|\sigma''(x)| \ll (\sigma'(x))^2. \quad (48.8)$$

В этом случае

$$\sigma'(x) = \sigma'_0(x) = \pm p(x). \quad (48.9)$$

Подставляя это выражение в неравенство (48.8), приводим его к виду

$$\hbar|dp(x)/dx| \ll |p(x)|^2, \quad (48.10)$$

что с учетом (48.4) дает

$$\mu\hbar|dV(x)/dx| \ll |p(x)|^3. \quad (48.11)$$

Отсюда видно, что приближение (48.9) выполняется тем лучше, чем больше классический импульс частицы и чем плавнее изменяется потенциальная энергия.

Для $\sigma_0(x)$ из (48.9) получаем

$$\sigma_0(x) = \pm \int p(x) dx + C_0, \quad (48.12)$$

где C_0 — константа интегрирования. Поскольку в этом приближении фазовая функция не зависит от \hbar , можно сказать, что оно соответствует переходу к пределу $\hbar \rightarrow 0$, т. е. к классическому пределу.

Следующая компонента фазовой функции легко находится из (48.7) и (48.12):

$$\sigma_1(x) = -\frac{1}{2} \ln |p(x)| + C_1, \quad (48.13)$$

где C_1 — константа интегрирования.

Приближение, в котором учитываются члены не выше первого порядка по \hbar в разложении фазовой функции, называется *квазиклассическим*. Подставляя (48.12) и (48.13) в (48.5), получаем волновую функцию (48.2) в квазиклассическом приближении:

$$\psi(x) = \frac{A_1}{\sqrt{|p(x)|}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int p(x) dx\right) + \frac{A_2}{\sqrt{|p(x)|}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int p(x) dx\right), \quad (48.14)$$

где A_1 и A_2 — произвольные комплексные константы.

Найденное решение справедливо только в тех областях, где выполняется неравенство (48.11). В свою очередь, это неравенство во всяком случае не выполняется в окрестностях тех точек, в которых классический импульс частицы обращается в нуль:

$$p(x) = [2\mu(E - V(x))]^{\frac{1}{2}} = 0, \quad (48.15)$$

т. е. где полная энергия равняется потенциальной. Такие точки траектории частицы в классической механике называются точками поворота. Они отделяют область, доступную для классического движения, от области, где импульс $p(x)$ имеет мнимые значения и классическое движение невозможно. В этой последней области показатели экспонент квазиклассической волновой функции (48.14) имеют вещественные значения.

Для определения констант интегрирования A_1 и A_2 надо проинтегрировать сшивание всех ветвей функции $\psi(x)$, разделенных точками поворота. Поэтому необходимо иметь волновую функцию во всех окрестностях точек поворота. Если эти окрестности невелики, потенциальную энергию $V(x)$ можно аппроксимировать линейной функцией и найти точное решение уравнения Шредингера, выражающееся через функции Эйри.

Однако в математике разработан и другой метод решения уравнения Шредингера в случае, когда \hbar может считаться малым параметром. При этом отпадает необходимость по отдельности решать уравнение в окрестностях точек поворота и вне их, а затем сшивать полученные функции. Переходим к изложению этого метода.

Рассмотрим уравнение

$$y''(x) + \lambda r(x)y(x) = 0 \quad (48.16)$$

при больших положительных значениях параметра λ . Пусть функция $r(x)$ на некотором интервале может быть представлена в виде

$$r(x) = (x - a)^l \bar{r}(x), \quad (48.17)$$

где $l \geq -2$, а $\bar{r}(x)$ принимает либо только положительные, либо только отрицательные значения и имеет непрерывную вторую производную. Тогда при $\lambda \rightarrow +\infty$ решение уравнения (48.16) можно приближенно представить в виде¹

$$y(x) = \sqrt{\frac{\xi(x)}{\sqrt{\lambda|r(x)|}}} \times \begin{cases} AJ_\nu(\xi(x)) + BJ_{-\nu}(\xi(x)) & \text{при } r(x) \geq 0, \\ CI_\nu(\xi(x)) + DK_\nu(\xi(x)) & \text{при } r(x) \leq 0, \end{cases} \quad (48.18)$$

где A, B, C, D — произвольные комплексные константы,

$$\xi(x) \equiv \left| \int_a^x \sqrt{\lambda|r(\eta)|} d\eta \right|, \quad \nu = \frac{1}{l+2}, \quad (48.19)$$

$J_\nu(z)$ — цилиндрическая функция Бесселя первого рода, $I_\nu(z)$ — функция Бесселя мнимого аргумента, $K_\nu(z)$ — функция Макдональда.

Применительно к нашему уравнению (48.1) имеем

$$\lambda = \frac{1}{\hbar^2}, \quad r(x) = p^2(x) = 2\mu(E - V(x)), \quad (48.20)$$

$$\xi(x) = \frac{1}{\hbar} \left| \int_a^x |p(\eta)| d\eta \right|. \quad (48.21)$$

Пусть $x = a$ есть точка поворота:

$$E = V(a), \quad V'(a) \neq 0. \quad (48.22)$$

В окрестности этой точки функция $r(x)$ имеет вид (48.17) с $l = 1$, чему соответствует $\nu = \frac{1}{3}$.

Применим рассмотренный метод решения уравнения Шредингера для нахождения волновой функции связанного стационарного состояния частицы, движущейся с энергией E в одномерной потенциальной яме $V(x)$ (рис. 12).

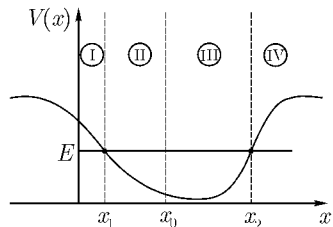


Рис. 12. Точки поворота при движении в одномерной потенциальной яме.

¹См.: Никифоров А.Ф., Уваров В.Б. Специальные функции математической физики. — М.: Наука, 1978, § 15.

Поскольку в этом случае имеются две точки поворота x_1 и x_2 , разделим интервал (x_1, x_2) на два интервала точкой x_0 так, чтобы в каждом интервале было по одной точке поворота и можно было представить функцию $r(x)$ в виде (48.17). Конечно, окончательный результат не должен зависеть от того, где именно между точками поворота находится точка x_0 , лишь бы она не лежала слишком близко от них. Таким образом, получаем четыре интервала: (I) $-\infty < x \leq x_1$, (II) $x_1 \leq x \leq x_0$, (III) $x_0 \leq x \leq x_2$, (IV) $x_2 \leq x < \infty$.

Запишем решение (48.18) для каждой из этих областей и найдем константы путем сшивания полученных функций на границах.

Для области (I) имеем

$$a = x_1, \quad r(x) \leq 0. \quad (48.23)$$

Используя (48.18), находим

$$\psi_1(x) = \sqrt{\frac{|\xi(x)|}{|p(x)|/\hbar}} (CI_{1/3}(\xi(x)) + DK_{1/3}(\xi(x))). \quad (48.24)$$

Рассмотрим асимптотику этой функции при $x \rightarrow -\infty$. Для этого воспользуемся известными асимптотиками функций $I_\nu(z)$ и $K_\nu(z)$:

$$I_\nu(z) \approx \frac{s^z}{\sqrt{2\pi z}}, \quad (48.25)$$

$$K_\nu(z) \approx \sqrt{\frac{\pi}{2z}} e^{-z} \quad \text{при } z \rightarrow \infty. \quad (48.26)$$

Поскольку при $x \rightarrow -\infty$ имеем согласно (48.21) $\xi(x) \rightarrow +\infty$, для обеспечения квадратичной интегрируемости функции $\psi_1(x)$ надо положить

$$C = 0. \quad (48.27)$$

Следовательно,

$$\psi_1(x) = D \sqrt{\frac{|\xi(x)|}{|p(x)|/\hbar}} K_{1/3}(\xi(x)). \quad (48.28)$$

При $x \rightarrow -\infty$ получаем

$$\psi_1(x) = D \sqrt{\frac{\pi\hbar/2}{|p(x)|}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_1} |p(\eta)| d\eta\right). \quad (48.29)$$

Сравнивая (48.29) с (48.14), видим, что асимптотика найденного решения согласуется с квазиклассическим решением.

Теперь рассмотрим область (II):

$$a = x_1, \quad a \leq x < x_0. \quad (48.30)$$

Согласно (48.17) получаем

$$\bar{r}(x) > 0. \quad (48.31)$$

Следовательно,

$$\psi_{II}(x) = \sqrt{\frac{\xi(x)}{|p(x)|/\hbar}} (AJ_{1/3}(\xi(x)) + BJ_{-1/3}(\xi(x))). \quad (48.32)$$

Произведем сшивание $\psi_I(x)$ и $\psi_{II}(x)$ в точке поворота $x = x_1$. Поскольку $p(x_1) = 0$, удобно воспользоваться разложениями всех функций в окрестности этой точки:

$$|p(x)| \approx \sqrt{2\mu|V'(a)| \cdot |x - a|}, \quad x \rightarrow a, \quad (48.33)$$

$$\xi(x) \approx \frac{2}{3} \frac{\sqrt{2\mu|V'(a)|}}{\hbar} |x - a|^{3/2}.$$

Используя известные представления при $z \rightarrow 0$

$$J_\nu(z) \approx \frac{(z/2)^\nu}{\Gamma(1+\nu)}, \quad I_\nu(z) \approx \frac{(z/2)^\nu}{\Gamma(1+\nu)} \quad (48.34)$$

и определение

$$K_\nu(z) = \frac{\pi}{2 \sin \pi\nu} (I_{-\nu}(z) - I_\nu(z)), \quad (48.35)$$

при $z \rightarrow 0$ получаем

$$K_\nu(z) \approx \frac{\pi}{2 \sin \pi\nu} \left(\frac{(z/2)^{-\nu}}{\Gamma(1-\nu)} - \frac{(z/2)^\nu}{\Gamma(1+\nu)} \right). \quad (48.36)$$

Подставляя (48.33), (48.34), (48.36) в (48.28) и (48.32), находим при $x \rightarrow a$

$$\psi_I(x) \approx D \frac{\pi \sqrt{2/3}}{2 \sin \pi/3} \left(\frac{(\alpha/3)^{-1/3}}{\Gamma(2/3)} - \frac{(\alpha/3)^{1/3}}{\Gamma(4/3)} |x - a| \right), \quad (48.37)$$

$$\psi_{II}(x) \approx A \frac{\sqrt{2/3}(\alpha/3)^{1/3}}{\Gamma(4/3)} |x - a| + B \frac{\sqrt{2/3}(\alpha/3)^{-1/3}}{\Gamma(2/3)},$$

где

$$\alpha = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2\mu|V'(a)|}.$$

Сшивая эти две функции в точке $x = a$, получаем

$$A = B = D \frac{\pi}{3^{1/2}}. \quad (48.38)$$

Следовательно,

$$\psi_{II}(x) = A \sqrt{\frac{\xi(x)}{|p(x)|/\hbar}} (J_{1/3}(\xi(x)) + J_{-1/3}(\xi(x))). \quad (48.39)$$

Асимптотика этой функции имеет вид

$$\psi_{II}(x) \approx A \sqrt{\frac{6\hbar/\pi}{|p(x)|}} \sin\left(\xi(x) + \frac{\pi}{4}\right) \quad \text{при } x \rightarrow \infty, \quad (48.40)$$

так как

$$J_\nu(z) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \cos\left(z - \frac{\pi}{2}\nu - \frac{\pi}{4}\right) \quad \text{при } z \rightarrow \infty.$$

Этот результат согласуется с (48.14).

Производя аналогичные вычисления в областях (III) и (IV), найдем

$$\psi_{III}(x) = A \sqrt{\frac{\xi(x)}{|p(x)|/\hbar}} (J_{1/3}(\xi(x)) + J_{-1/3}(\xi(x))). \quad (48.41)$$

Предположим, что расстояние между точками поворота x_1 и x_2 достаточно велико, так что в точке x_0 функции $\psi_{II}(x)$ и $\psi_{III}(x)$

выходят на асимптотику:

$$\psi_{II}(x) \approx A \frac{\sqrt{6\hbar/\pi}}{\sqrt{p(x)}} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p(\eta) d\eta + \frac{\pi}{4}\right), \quad (48.42)$$

$$\psi_{III}(x) \approx \tilde{A} \frac{\sqrt{6\hbar/\pi}}{\sqrt{p(x)}} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_2} p(\eta) d\eta + \frac{\pi}{4}\right). \quad (48.43)$$

Сшивая эти функции в точке $x = x_0$, получаем:

$$A \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^{x_0} p(\eta) d\eta + \frac{\pi}{4}\right) - \tilde{A} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_0}^{x_2} p(\eta) d\eta + \frac{\pi}{4}\right) = 0,$$

$$A \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^{x_0} p(\eta) d\eta + \frac{\pi}{4}\right) + \tilde{A} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_0}^{x_2} p(\eta) d\eta + \frac{\pi}{4}\right) = 0.$$

Эта система однородных линейных уравнений имеет нетривиальные решения только в том случае, если ее определитель равен нулю:

$$\sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} p(\eta) d\eta + \frac{\pi}{2}\right) = 0. \quad (48.44)$$

Отсюда получаем

$$\int_{x_1}^{x_2} p(x) dx = \pi\hbar\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (48.45)$$

где согласно (48.4)

$$p(x) = [2\mu(E - V(x))]^{1/2}.$$

Это условие определяет энергии стационарных состояний системы в квазиклассическом приближении.

Заметим, что полученный результат, как и следовало ожидать, не зависит от x_0 .

Условие квантования (48.45) может быть распространено на случай системы с произвольным количеством N степеней свободы и имеет вид

$$\oint p dq = (2\pi\hbar)^N \left(n + \frac{1}{2}\right), \quad (48.46)$$

где интегрирование проводится по замкнутому контуру в классическом фазовом пространстве системы. Это есть правило квантования Бора – Зоммерфельда, предложенное еще до создания квантовой механики.

Условие (48.45) является частным случаем (48.46), когда $N = 1$, а контур интегрирования соответствует одномерному движению частицы с полной энергией E от точки x_1 до x_2 и обратно. Так же как (48.45), условие квантования (48.46) справедливо только в случае достаточно больших значений импульса, т. е. при больших значениях квантового числа n .

Из (48.46) видно, что при переходе от одного стационарного состояния к другому объем классического фазового пространства увеличивается на $(2\pi\hbar)^N$. Отсюда можно сделать вывод о том, что при больших значениях n количество связанных состояний системы равно объему ее фазового пространства, измеренному в единицах $(2\pi\hbar)^N$.

Упражнения к лекции 13

13.1. Найти вариационным методом энергии и волновые функции первых двух стационарных состояний частицы в одномерной яме

$$V(x) = C|x|,$$

где C — некоторая константа. В качестве пробной функции основного состояния использовать следующую:

$$\psi(x) = A \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{a}\right)^2\right),$$

где A — нормировочная константа, a — вариационный параметр.

13.2. Найти в квазиклассическом приближении волновую функцию основного состояния линейного гармонического осциллятора. Найти энергетический спектр.

13.3. То же для частицы в одномерной прямоугольной яме.

13.4. Молекулярный ион водорода представляет собой систему из двух протонов и электрона. Написать уравнение для волновой функции электрона при фиксированном расстоянии между протонами, движением которых пренебрегается.