

ТЕОРИЯ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ

Квантование как проблема собственных значений

1. Приведенный подзаголовок повторяет общее заглавие четырех знаменитых работ Шредингера *) о волновой механике, в которых показано, что существование в атоме дискретных уровней энергии можно понять, исходя из волновых представлений, в частности с помощью уравнения Шредингера.

Теории Шредингера предшествовала созданная в 1913 г. полуклассическая теория атома. Мы говорим «полуклассическая» потому, что она основана на планетарной модели атома, описываемой законами классической механики, и на дополнительном предположении, что не все классически разрешенные орбиты реализуются. Выбор разрешенных орбит в теории Бора подчинен ряду *квантовых условий* существенно неклассического характера. Вспомним, например, о требовании, чтобы полный момент импульса для орбитального движения электрона в атоме был кратен величине \hbar . Во многих случаях (хотя и не всегда) полная энергия при движении по разрешенным квантовыми условиями орбитам образует дискретный ряд значений. Целью теории Бора было объяснить дискретные уровни энергии в атоме, иными словами, произвести *квантование* движения в атоме. Таково историческое происхождение термина «квантование».

2. Квантовые условия Бора являются догадкой, удовлетворительной далеко не во всех случаях. Ко времени появления работ Шредингера стало ясно, что теория Бора, объяснившая некоторые экспериментальные факты, не в состоянии объяснить ряда атомных явлений. Таким образом, назрела необходимость в новых идеях.

Великое открытие Шредингера заключалось в том, что он показал, что если принять волновые представления о веществе, то получается естественный и общий способ квантования. Шредингер заметил, что при определенных условиях решения его волнового уравнения представляют собой *стоячие волны*, и связал эти решения со стационарными состояниями атомов. Решения в виде стоячей волны зависят от времени благодаря множителю $\exp(-i\omega t)$, причем возможные значения частоты ω образуют дискретный ряд $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots, n$, таким образом, энергия n -го стационарного состояния равна $E_n = \hbar \omega_n$. В этой главе мы последуем за Шредингером и рассмотрим следствия этой идеи.

*) *Schrödinger E.* Quantisierung als Eigenwertproblem.— Ann. d. Phys., 1926, v. 79, p. 361; v. 79, p. 489; v. 80, p. 437; v. 81, p. 109.

3. В гл. 7 с помощью ряда правдоподобных рассуждений было получено уравнение Шредингера *)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{x}, t) + V(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t), \quad (3a)$$

которое описывает поведение частицы с массой m в поле сил, определяемых потенциальной функцией $V(\mathbf{x})$. Мы отмечали, что уравнение Шредингера является лишь приближением: оно справедливо, когда рассматривается нерелятивистское движение и когда игнорируются все явления рождения и исчезновения частиц. Мы объяснили, почему это уравнение оказалось столь плодотворным в атомной и молекулярной физике и даже в некоторых задачах ядерной физики. В последнем случае мы достигли большого успеха, объяснив с помощью квантовомеханического туннельного эффекта явление α -распада, в частности зависимость времени жизни α -излучателей от энергии α -частиц.

Для ясности мы начнем, следуя методу, использованному в гл. 7, с особенно простых задач, которые допускают применение одномерного уравнения Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) + V(x) \psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t). \quad (3b)$$

Математически это уравнение гораздо проще трехмерного уравнения (3a), а существенные особенности интересующих нас явлений сохраняются и в одномерной задаче (3b). Следует также иметь в виду, что это уравнение отнюдь не нефизично, как может показаться на первый взгляд: многие проблемы трехмерного движения действительно могут быть сведены к одномерному движению.

4. Начнем с весьма простой задачи. Рассмотрим движение частицы в «ящике» длиной a с бесконечно высокими стенками. Сплошной кривой на рис. 4А,а показана потенциальная энергия для этой задачи. Потенциал равен нулю для x в интервале $(0, a)$ и обращается в $+\infty$ за его пределами.

В п. 26 гл. 7 было рассмотрено движение частицы при наличии одной «стенки» с бесконечно большим потенциалом. Мы нашли решение в виде монохроматической стоячей волны. Оно описывало отражение от стенки частицы, которая могла иметь любое положительное значение энергии E . Новым моментом в рассматриваемой ситуации является то, что движение частицы ограничено двумя бесконечно высокими «стенками» потенциала. Попытаемся найти решение уравнения Шредингера (3b), предположив, что оно имеет вид

$$\psi(x, t) = \varphi(x) \exp(-itE/\hbar), \quad (4a)$$

т. е. что волновая функция $\psi(x, t)$ зависит от времени через экспоненциальный множитель $\exp(-itE/\hbar)$. Подставляя это решение в

*) В этой главе мы работаем с системами единиц СГС или СИ.

(3b), получаем не зависящее от времени уравнение Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) = [E - V(x)] \varphi(x). \quad (4b)$$

В п. 26 гл. 7 было показано, что в области с бесконечно большим значением потенциала и на ее границах волновая функция обращается в нуль. В нашей задаче волновая функция равна нулю в точках $x=0$ и $x=a$ и за пределами интервала $(0, a)$.

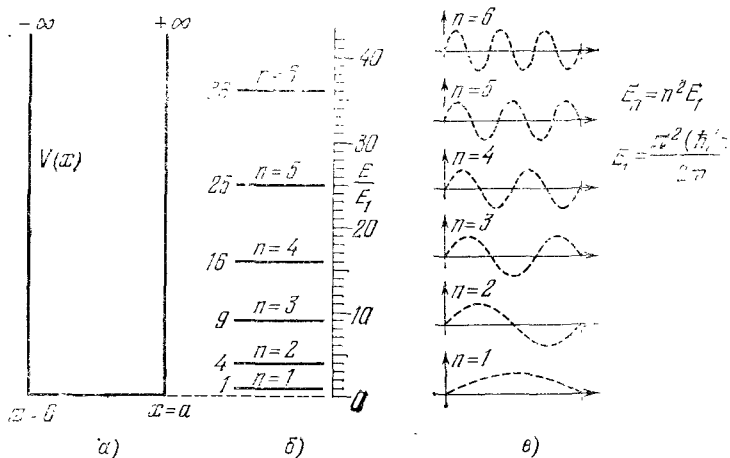


Рис. 4А. Задача о частице в одномерном ящике кажется мало реальной физически. Тем не менее она является очень простой иллюстрацией сути шредингеровской теории стационарных состояний. На рис. а) показан потенциал, принимающий бесконечно большое значение в точках $x=0$ и $x=a$. В этих точках волновая функция стационарного состояния должна обращаться в нуль. Это возможно лишь в том случае, если (полная) энергия принимает одно из значений, показанных на рис. б), где приведена схема уровней (показаны лишь первые шесть уровней). На рис. в) показаны соответствующие волновые функции (собственные функции) для первых шести стационарных состояний

Внутри одномерного «ящика» общее решение уравнения (4b) имеет вид

$$\varphi(x) = A \exp(ikx) + B \exp(-ikx), \quad (4c)$$

где

$$k = \sqrt{2mE/\hbar^2}, \quad (4d)$$

а множители A и B — постоянные.

Из условия, что волновая функция равна нулю при $x=0$, следует, что решение запишется в виде

$$\varphi(x) = C \sin(xk), \quad (4e)$$

где C — не равная нулю постоянная. Волновая функция должна обратиться в нуль в точке $x=a$, что приводит к условию

$$C \sin(ak) = 0, \text{ или } ak = n\pi. \quad (4f)$$

Это условие определяет возможные значения k , а следовательно, и энергии E . Принимая во внимание связь между E и k [см. (4d)],

получаем

$$E = \frac{n^2 \pi^2 (\hbar/a)^2}{2m}, \quad (4g)$$

где n — целое положительное число. Только такие значения энергии E физически приемлемы в полученном решении. Случай $n=0$ следует отбросить, так как при этом волновая функция всюду равна нулю, что лишено физического смысла.

5. Итак, для нашей задачи о частице в «ящике» уравнение Шредингера (3b) имеет стационарные решения, которые экспоненциально зависят от времени, т. е. решения типа $\psi(x, t) = \varphi(x) \exp(-itE/\hbar)$. Такие решения возможны *лишь тогда*, когда энергия принимает одно из дискретных значений $E_1, E_2, \dots, E_n, \dots$, равное

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 (\hbar/a)^2}{2m}; \quad (5a)$$

здесь n — положительное целое число. Нормированная*) волновая функция $\psi_n(x, t)$ для n -го возможного значения энергии E_n имеет вид

$$\psi_n(x, t) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} \exp\left(-\frac{itE_n}{\hbar}\right) \quad (5b)$$

в интервале $(0, a)$ и обращается в нуль за его пределами. [Легко проверить, что эта волновая функция нормирована к единице: интеграл от

$$|\psi_n(x, t)|^2 = (2/a) \sin^2(n\pi x/a)$$

в пределах от нуля до a равен единице.

На схеме уровней, изображенной на рис. 4А, б, указаны первые шесть возможных значений энергии E_n . На рис. 4А, в приведены соответствующие волновые функции $\varphi_n(x)$, которые равны волновым функциям $\psi_n(x, t)$ при $t=0$. На рис. 5А оба рисунка совмещены.

6. Обратимся теперь к вопросу о различии между стационарными и нестационарными решениями уравнения Шредингера (3b).

Рассмотрим сначала n -е стационарное решение, определяемое волновой функцией (5b). Она нормирована к единице, поэтому квадрат ее модуля дает плотность вероятности $P_n(x)$ обнаружить частицу вблизи точки x . Находим

$$P_n(x) = |\psi_n(x, t)|^2 = (2/a) \sin^2(n\pi x/a) \quad (6a)$$

*) О нормировке шредингеровских волновых функций см. п. 49 гл. 7.

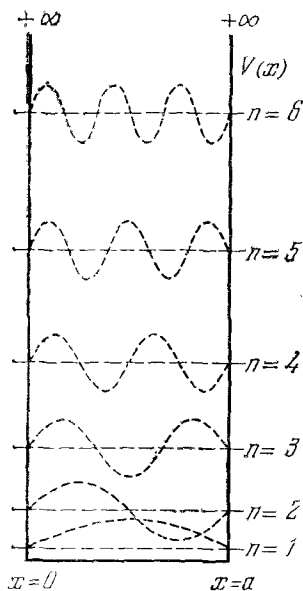


Рис. 5А. Приведенные на рис. 4А три разряда черточки совмещены воедино. Тонкими штриховыми линиями показаны уровни энергии. Каждая из этих линий одновременно служит осью x для соответствующей волновой функции

внутри интервала $(0, a)$ и $P_n(x) = 0$ вне его. Из выражения (6a) следует, что для стационарного решения плотность вероятности *не зависит от времени*.

Рассмотрим теперь нестационарное решение. Поскольку уравнение Шредингера (3b) является линейным дифференциальным уравнением, то линейная комбинация любой пары его решений будет новым решением. Это новое решение удовлетворяет тем же граничным условиям $\psi(0, t) = \psi(a, t) = 0$, если им удовлетворяют оба исходных решения. Таким образом, можно сделать вывод, что, в согласии с принципом суперпозиции, любая линейная комбинация стационарных решений (5b) дает новое физически приемлемое решение.

Чтобы понять, как ведет себя такая линейная комбинация решений, рассмотрим следующий частный случай:

$$\psi(x, t) = \sqrt{1/2} [\psi_{n'}(x, t) + \psi_{n''}(x, t)], \quad (6b)$$

где, разумеется, $n' \neq n''$. Заметим, что написанное решение уравнения Шредингера также нормировано к единице (для всех значений t). Действительно, плотность вероятности $P(x, t)$, соответствующая решению (6b), равна

$$P(x, t) = |\psi(x, t)|^2 = \frac{1}{a} \left[\sin^2 \left(\frac{n'\pi x}{a} \right) + \sin^2 \left(\frac{n''\pi x}{a} \right) + 2 \sin \left(\frac{n'\pi x}{a} \right) \sin \left(\frac{n''\pi x}{a} \right) \cos \frac{(E_{n'} - E_{n''})t}{\hbar} \right]. \quad (6c)$$

Интегрируя это выражение от нуля до a , читатель легко убедится, что волновая функция (6b) действительно нормирована к единице.

Мы видим, что плотность вероятности $P(x, t)$ *зависит* от времени: последний член в выражении (6c) соответствует осцилляциям, частота которых равна

$$\omega_{n'n''} = (E_{n'} - E_{n''})/\hbar. \quad (6d)$$

7. Очевидно, что плотность вероятности осциллирует в тех случаях, когда решение является суперпозицией стационарных решений (5b). При этом любым двум стационарным решениям $\psi_{n'}$ и $\psi_{n''}$, входящим в суперпозицию (в ней может быть любое, даже бесконечно большое число стационарных решений), отвечает осциллирующий с частотой $\omega_{n'n''}$ член в выражении для плотности вероятности. Осцилляции появляются от «перекрестных» членов $\psi_{n'}^* \psi_{n''}$ и $\psi_{n''}^* \psi_{n'}$, входящих в выражение для квадрата модуля волновой функции

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n \psi_n(x, t), \quad (7a)$$

где c_n — постоянные.

Теперь возможно доказать следующую *теорему*: каждое физически приемлемое решение уравнения Шредингера для «частицы в ящике» может быть однозначно представлено рядом (7a), который является разложением по *стационарным* решениям (5b) задачи.

Мы не станем доказывать эту теорему, а примем ее, как весьма правдоподобную. Математически она эквивалентна теореме о разложении в ряд Фурье, и из нее следует, что стационарными решениями уравнения Шредингера будут лишь те решения, которым соответствует не зависящая от времени плотность вероятности.

8. Итак, мы рассмотрели сущность шредингеровской теории стационарных состояний и смысл уровней энергии квантовомеханической системы. Стационарные состояния отвечают стационарным решениям уравнения Шредингера. Для этих решений плотность вероятности от времени не зависит. Для нестационарных состояний плотность вероятности осциллирует со временем, и частота осцилляций определяется, как это следует из (6d), разностью энергий различных стационарных уровней. Эти частоты представляют собой характеристические частоты системы, для которых можно ожидать излучения или поглощения энергии: на таких частотах система резонирует. Частоты переходов $\omega_{n'n}$ в свою очередь определяют уровни энергии, с точностью до аддитивной постоянной, которая может быть задана, если энергии основного состояния приписать определенное значение. (В нашем примере за уровень нулевой энергии принимается «дно потенциальной ямы».)

Теперь перед нами возникает грандиозная программа-максимум: решить уравнение Шредингера (соответствующим образом обобщенное для систем из многих частиц) для всех физически интересных случаев, когда теория Шредингера является хорошим приближением.

В частности, особенно интересны нормированные к единице стационарные решения: они описывают стационарные состояния и дают их уровни энергии. Нет необходимости говорить, что столь обширная программа далека от осуществления: ограниченность математических возможностей не позволяет получить для сложных систем точные решения уравнения Шредингера. Они известны лишь для некоторых особенно простых систем.

9. При рассмотрении указанной выше программы может, однако, возникнуть вопрос, действительно ли это то, к чему мы стремимся. Подробное обсуждение проблемы «стационарных» состояний в гл. 3 показало, что при более строгом рассмотрении они вовсе не стационарны. С другой стороны, для частицы в «ящике» теория дает нам строго стационарные состояния. Намеченная программа также привела бы к строго стационарным состояниям, в противоречии с известными экспериментальными фактами. Мы здесь сталкиваемся с очевидной ограниченностью уравнения Шредингера: оно не описывает радиационных переходов. Поэтому уравнением Шредингера дело не исчерпывается; что-то еще не учтено. В этом смысле можно провести аналогию между теорией Шредингера и классической теорией, которая принимает во внимание все электростатические взаимодействия между электронами и ядрами, но пренебрегает излучением электромагнитных волн движущимися частицами. Тем не менее можно надеяться, что для атомных и молекулярных явлений уравнение Шредингера представляет собой хоро-

шее приближение. Таким образом, можно ожидать, что предсказываемые уравнением Шредингера стационарные состояния должны соответствовать почти стационарным состояниям «истинной» теории и что «средние энергии» последних состояний очень близки к точным значениям энергии, предсказываемым уравнением Шредингера.

10. Прежде чем пойти дальше, познакомимся с некоторыми часто употребляемыми терминами. Не зависящее от времени уравнение Шредингера (4b) представляет собой типичное уравнение для определения уровней энергии системы. Перепишем его в символической форме:

$$H\varphi(x) = E\varphi(x). \quad (10a)$$

Здесь

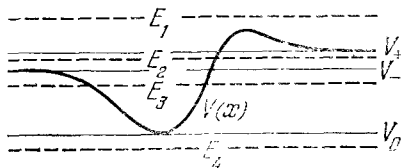
$$H \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad (10b)$$

— дифференциальный оператор.

Мы хотим найти решение $\varphi(x)$ дифференциального уравнения (10a). Оно может иметь решения при любых значениях энергии E , но не все такие решения физически приемлемы. Поэтому условие физической приемлемости, в частности требование квадратичной интегрируемости волновой функции*), является существенной частью проблемы. Наложив эти условия, мы обнаружим, что энергия E не может быть произвольной. Значения энергии E , для которых уравнение (10a) имеет физически приемлемые решения, называются собственными значениями дифференциального оператора H . Соответствующие волновые функции носят название собственных функций этого оператора.

Теперь нам должно быть понятно название работ Шредингера: «Квантование как проблема собственных значений».

Рис. 11А. Частный случай потенциала, приближающегося к постоянному значению V_+ и V_- , когда x стремится к $+\infty$ и $-\infty$ соответственно. Мы хотим исследовать свойства уравнения Шредингера для разных значений полной энергии E . Горизонтальные штриховые линии соответствуют различным возможным значениям энергии



11. Задача о частице в потенциальной яме с бесконечно высокими стенками поучительна, но малореальна. Рассмотрим проблему собственных значений в более общем одномерном случае. Предположим, что потенциал $V(x)$ простирается до бесконечности и имеет форму, показанную на рис. 11А. При $x \rightarrow +\infty$ или $x \rightarrow -\infty$ потенциал $V(x)$ принимает постоянное значение, равное соответственно V_+ и V_- . Предположим, что $V_+ \geq V_-$, и обозначим через V_0 минимальное значение потенциала.

Мы хотим изучить свойства не зависящего от времени уравнения Шредингера (4b) для потенциала $V(x)$. Перепишем это

*) В случае «потенциальной ямы» с бесконечно высокими стенками из этого требования следует, что волновая функция должна исчезать за пределами ямы и на ее границах, как было показано в п. 26 гл. 7.

уравнение в виде

$$\frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) = -\frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \varphi(x) \quad (11a)$$

и исследуем его свойства для различных значений энергии E , рассматриваемой как параметр, т. е. для $E \leq V_0$, $V_- \geq E > V_0$,

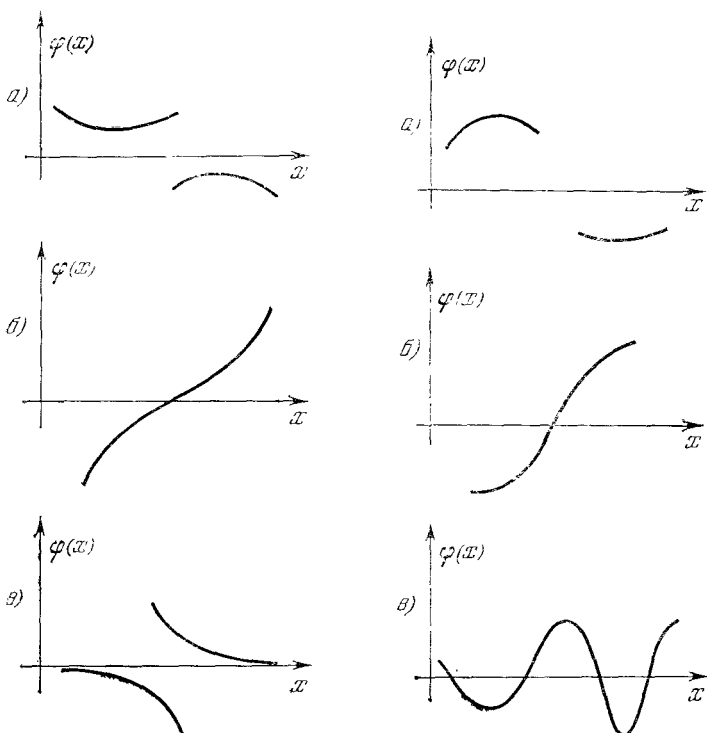


Рис. 12А. Показанные на рисунке сегменты кривых иллюстрируют поведение (вещественной) волно-вой функции в области, где $E < V(x)$. В этом случае знак второй производной волновой функции совпадает со знаком самой функции

Рис. 13А. Показанные на рисунке сегменты кривых иллюстрируют поведение (вещественной) волновой функции в области, где $E > V(x)$. Знак второй производной противоположен знаку самой волновой функции. Читатель должен внимательно сравнить этот рисунок с рис. 12А

$V_+ \geq E > V_-$ и $E > V_+$. Легко понять, что дифференциальное уравнение (11a) имеет решения для *всех* этих значений E , но не все решения физически приемлемы.

При графическом представлении комплексных (в общем случае) волновых функций возникают некоторые трудности. Есть возможность показать на графике ход модуля волновой функции. Другая возможность заключается в рассмотрении вещественных решений уравнения (11a). Мы замечаем, что если $\varphi(x)$ — некоторое (комплексное) решение уравнения (11a), то $\varphi^*(x)$ также будет решением, если только величины E и $V(x)$ вещественны. Сумма $[\varphi(x) + \varphi^*(x)]/2$

и разность $[\varphi(x) - \varphi^*(x)]/2i$ этих решений также будут решениями, и притом вещественными, и мы можем изобразить их на графике.

12. Рассмотрим сначала поведение вещественных решений в области, где $E - V(x) < 0$. Из уравнения (11а) видно, что в этой области вторая производная волновой функции имеет тот же знак, что и сама функция. Отсюда следует, что если функция не проходит через нуль в этом интервале, то она должна быть обращена «выпуклостью» в сторону оси x , как показано на рис. 12А, а для двух интервалов оси x . Если же волновая функция пересекает

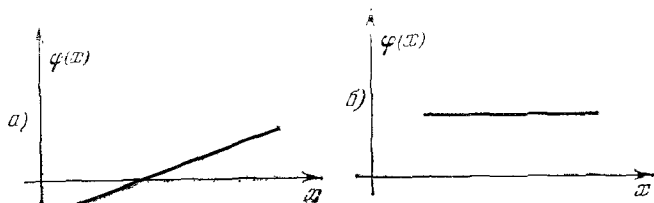


Рис. 14А. Поведение вещественной волновой функции в области, где $E = V(x)$. Это весьма специальный случай, для осуществления которого необходимо, чтобы потенциал $V(x)$ был постоянен во всей области. Вторая производная волновой функции равна нулю, и сама функция изображается прямой

ось x , она будет удаляться от оси по обе стороны от точки пересечения (рис. 12А, б). Волновая функция может также асимптотически приближаться к оси x слева или справа, как показано для двух интервалов оси x на рис. 12А, в.

Мы приходим к выводу, что если $V(x) > E$ для всех значений x , то не существует физически приемлемых решений (11а), так как при этом модуль волновой функции неограниченно растет слева или справа или с обеих сторон рассматриваемого интервала. В применении к рис. 11А такой вывод означает, что физическая система не может иметь энергии E , меньшей V_0 .

13. Рассмотрим теперь поведение волновой функции в области, где $E - V(x) > 0$. В этом случае знак второй производной *противоположен* знаку самой волновой функции. Поэтому волновая функция должна быть обращена «вогнутостью» в сторону оси x , как показано на рис. 13А, а для двух интервалов оси x . Если волновая функция пересекает ось x , то по обе стороны от точки пересечения она будет обращена вогнутостью в сторону оси x . Это показано на рис. 13А, б, который следует сравнить с рис. 12А, б. В этих условиях волновая функция может несколько раз пересекать ось x , и мы получаем «осциллирующую» волновую функцию, показанную на рис. 13А, в.

14. Рассмотрим, наконец, случай, когда $E - V(x) = 0$ во всей области. (Такая, весьма специфическая, ситуация может возникнуть лишь в том случае, когда потенциал $V(x)$ постоянен.) Вторая производная волновой функции будет равна нулю; следовательно, первая — постоянна. Самой волновой функции соответствует прямая линия, как это показано на рис. 14А.

Заметим теперь, что для потенциала, показанного на рис. 11А, физически приемлемая волновая функция и ее первая производная не могут обращаться в нуль в одной и той же точке, так как в этом случае волновая функция обратилась бы в нуль всюду. Высказанное утверждение является теоремой, доказываемой в теории обычных дифференциальных уравнений. Именно вследствие такой теоремы сегменты кривых, показанных на рис. 12А, 13А и 14А, нигде *не касаются* оси x , хотя могут пересекать ее или асимптотически к ней приближаться.

15. Мы изучили *локальное* поведение волновой функции при различных значениях разности $E - V(x)$. Теперь рассмотрим свойства волновой функции *в целом* при *всех* значениях x для потенциала, показанного на рис. 11А. Для этого нам придется наложить на возможные решения дифференциального уравнения (11а) условия, которым должна удовлетворять физически приемлемая волновая функция.

Начнем со случая, когда энергия $E > V_+$ (штриховая линия E_1 на рис. 11А). Особенность этого случая в том, что $E - V(x) > 0$ для любых x и решение во всей области, и в частности в $+\infty$ и $-\infty$, имеет характер осцилляций. Оно остается осциллирующим при $+\infty$ и $-\infty$ и в том случае, если энергия E меньше максимального значения потенциала $V(x)$, но $E > V_+$. В этом случае мы имеем дело с задачей о проникновении через потенциальный барьер. Итак, для *любого* $E > V_+$ можно найти два линейно независимых решения, осциллирующих на бесконечности, и этим решениям соответствуют бегущие волны. Физическая интерпретация таких решений была рассмотрена в гл. 7. При заданной энергии E решение не нормировано к единице, но, взяв суперпозицию (непрерывную) решений в виде бегущей волны, можно образовать нормированное решение. В п. 51 гл. 7 мы условились называть решение, отвечающее определенному E и осциллирующее при $+\infty$ и $-\infty$, «несобственной» волновой функцией, и для *любого* $E > V_+$ мы имеем две линейно независимые «несобственные» волновые функции. Эти волновые функции или, вернее, образованные из них волновые пакеты, могут описывать, например, падающую на барьер слева частицу. Она частично отражается обратно и частично проходит вправо. Аналогично, частица может приходить справа.

16. Теперь рассмотрим случай $V_+ > E > V_-$. При этом для правой части рисунка $E - V(x) < 0$, а для левой части $E - V(x) > 0$. Такого рода задача была рассмотрена в п. 21—25 гл. 7. В этом случае для правой области физически приемлемо лишь *одно* из двух линейно независимых решений, а именно то, которое стремится к нулю при x , стремящемся к $+\infty$ (см. правый сегмент на рис. 12А, в). Продолженное влево, такое решение приобретает характер осцилляций в области, где $E - V(x) > 0$. (Разумеется, волновая функция и ее первая производная должны быть всюду непрерывны, иначе решение не будет *общим* решением уравнения Шредингера.) Итак, если энергия E такова, что $V_+ > E > V_-$, мы имеем *одну* («несобственную») волновую функцию, которая описывает отраже-

ние приходящей слева частицы от потенциального «горба». Такая задача была рассмотрена в гл. 7.

17. Обратимся теперь к случаю $V_- > E > V_0$. Он соответствует энергии E_3 на рис. 11А, когда справа и слева имеются области, для которых $E - V(x) < 0$, а для области в середине $E - V(x) > 0$. Две граничные точки, отделяющие эти области друг от друга, являются классическими точками поворота. Обозначим их x_1 и x_2 .

Слева от x_1 волновая функция асимптотически приближается к оси x , как показано на левом сегменте на рис. 12А, в. (У волновой функции может быть другой знак, но это не имеет значения.) Другой возможностью для волновой функции является монотонное возрастание при x , стремящемся к $-\infty$. Но постоянно возрастающая волновая функция не будет физически приемлемым решением. Поведение волновой функции справа от x_2 передается правым сегментом на рис. 12А, в. В области, лежащей между точками x_1 и x_2 , волновая функция осциллирует, и здесь мы имеем два линейно независимых и физически приемлемых решения.

Задача заключается в «согласовании» различных типов решений с тем, чтобы получить физически приемлемую волновую функцию, всюду непрерывную вместе со своей первой производной*). Это не может быть сделано для произвольного значения энергии E . Физически приемлемые решения (они должны быть квадратично интегрируемы) существуют лишь для определенных дискретных значений энергии E . Каждой такой энергии отвечает связанное стационарное состояние системы.

18. Сказанное поможет нам понять рис. 18А. Возьмем для энергии E некоторое значение $V_- > E > V_+$. Чтобы удовлетворить физическим условиям «слева», мы должны выбрать в качестве решения волновую функцию, асимптотически приближающуюся к оси x при x , стремящемся к $-\infty$. В точке поворота x_1 решение «слева» должно быть «согласовано» с осциллирующим решением

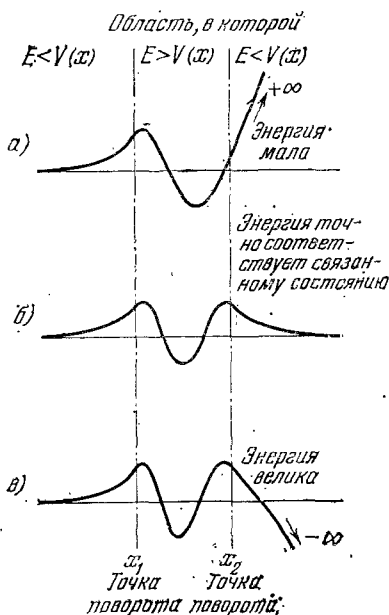


Рис. 18А. Схема, показывающая, как ведут себя решения уравнения Шредингера, асимптотически стремящиеся к нулю при $x \rightarrow \infty$. Три кривые отвечают решениям при трех различных значениях энергии. Решения при $x \rightarrow +\infty$ расходятся, стремясь к $+\infty$ или $-\infty$, пока энергия не примет «точно определенное» значение. Неограниченные решения дифференциального уравнения физически неприемлемы: они не дают решения проблемы Шредингера. «Точно определенному» значению энергии отвечает кривая б; она асимптотически приближается к нулю при $x \rightarrow +\infty$ и представляет собой волновую функцию связанного состояния

*) «Согласование» выполняется, конечно, автоматически, если мы находим полное решение волнового уравнения.

для области (x_1, x_2) . Требование непрерывности самой волновой функции и ее первой производной приводит к *единственности* решения в этой области. Полученное решение опять должно быть согласовано с решением для области «справа» от x_2 , которое в свою очередь *единственно*. Это последнее решение, если значение энергии E выбрано верно, должно вести себя так, как кривая на правом сегменте рис. 12А, в, т. е. волновая функция справа от x_2 должна асимптотически приближаться к оси x . При неверном выборе энергии E волновая функция будет удаляться от оси x , что означает физически неприемлемое решение. Требование асимптотического приближения волновой функции к оси x слева и справа от точек поворота в общем случае невыполнимо. Оно удовлетворяется лишь для некоторых дискретных значений E , которые должны быть больше V_0 . Мы уже

отмечали, что при $E < V_0$ не существует физически приемлемых решений.

Для потенциала, показанного на рис. 11А, схема уровней состоит из дискретного ряда уровней (в нем может не быть ни одного уровня), расположенных между V_0 и V_- , и непрерывной последовательности уровней при энергиях, больших V_- .

19. На рис. 19А показана простая одномерная задача, принадлежащая к задачам рассматриваемого выше типа. В этом случае

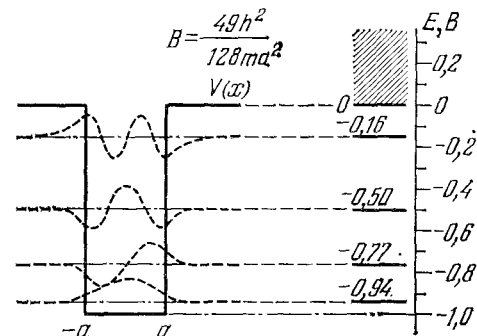


Рис. 19А. Частица в потенциальной яме глубиной V . Слева показан потенциал, справа — уровни энергии. Имеются четыре связанных состояния (четыре дискретных уровня энергии). Соответствующие волновые функции показаны слева. Они совмещены с графиком потенциала. Область непрерывного спектра примыкает к верху ямы и заштрихована

возможно сравнительно простое аналитическое решение. На рис. 19А $V_+ = V_-$ и потенциал в интервале $(-a, a)$ постояен. Справа на рисунке показана схема уровней, которых всего четыре. Они расположены ниже области непрерывного спектра. В левой части рисунка показаны волновые функции четырех связанных состояний. Заметим, что первая волновая функция имеет один экстремум (и ни одного нуля), вторая — два экстремума (и один нуль), а четвертая волновая функция, соответствующая наиболее высокому *дискретному* уровню энергии, имеет четыре экстремума и три нуля. Для более глубокой потенциальной ямы мы имели бы большее число связанных состояний, и в предельном случае ямы с бесконечно высокими стенками (эта задача обсуждалась в п. 4) число связанных состояний бесконечно велико. Сравнив рис. 4А, б и 19А, читатель увидит, что для обоих случаев положение уровней четырех первых связанных состояний аналогично, хотя и не совпадает полностью.

Рекомендуем читателю найти четыре связанных состояния для задачи на рис. 19А.

Теперь мы понимаем, почему с точки зрения теории Шредингера

квантовомеханическая система имеет связанные состояния и почему выше определенного предельного значения энергии возникает непрерывный спектр состояний. Его начало соответствует энергии, при которой система диссоциирует. В нашем простом случае такая диссоциация означает, что частица ведет себя как «волновой пакет», распространяющийся далеко от «центральной области».

20. Поговорим теперь о том, как понять рассмотренное в п. 38 гл. 3 явление, которое заключается в том, что уровни энергии расположены выше нижней границы непрерывного спектра (см. схему уровней на рис. 38А гл. 3).

Рассмотрим показанную на рис. 20А одномерную задачу. Она отличается от задачи рис. 19А тем, что за пределами ямы потенциал не постоянен, а уменьшается скачком до значения $-B_\infty$ на некотором расстоянии b от ямы. Предположим, что после скачка потенциал сохраняет постоянное значение $-B_\infty$.

В соответствии с нашей теорией непрерывный спектр начинается при энергии $-B_\infty$, как показано на рис. 20А. При не слишком

малых b существуют три связанных состояния. Отвечающие им уровни энергии E_1, E_2, E_3 весьма близки к трем первым уровням энергии на рис. 19А, пока постоянная b велика, т. е. пока оба барьера, показанные на рис. 20А, достаточно широки. Ограничимся случаем широкого барьера (b достаточно велико). Если b бесконечно велико, задача на рис. 20А переходит в задачу на рис. 19А. Область непрерывного спектра начинается при нулевой энергии, и существует четвертое связанное состояние с энергией E_4 . Для любого конечного значения b мы имеем лишь три связанных состояния и непрерывный спектр, начинающийся при энергии, равной $-B_\infty$. Предположим, однако, что ширина ямы, в которой находится, например, электрон, имеет типичные атомные размеры, что ее глубина порядка 10 эВ, а величина b превосходит 1 км. В этих условиях трудно понять, чем отличаются ситуации, показанные на рис. 20А и 19А. Здравый смысл подсказывает, что в обоих случаях поведение частицы *вблизи ямы* должно быть одним и тем же, и мы ожидаем поэтому, что четвертый уровень из схемы уровней рис. 19А будет существовать и в задаче на рис. 20А. Тщательное математическое исследование задачи, которое мы не можем здесь выполнить, подтверждает сказанное. Мы приведем лишь общий ход доказательства.

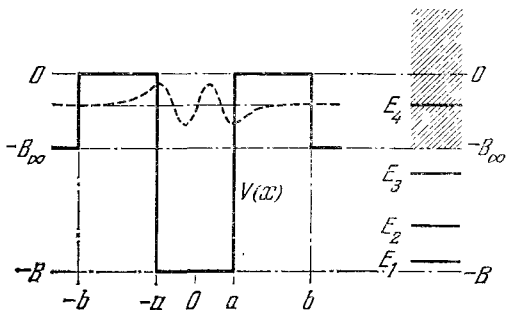


Рис. 20А. Модификация ситуации, показанной на рис. 19А. Потенциал идентичен с потенциалом предыдущего рисунка лишь в интервале $(-b, +b)$, а за его пределами имеет постоянное значение $-B_\infty < 0$. Область непрерывного спектра начинается при $-B_\infty$, и существуют лишь три стационарных состояния. Однако если b очень велико (т. е. если барьер очень широк), то существует четвертое почти стационарное состояние. Соответствующий виртуальный уровень обозначен символом E_4 . Он отвечает четвертому стационарному уровню на рис. 19А.

21. Рассмотрим, как зависит в обоих случаях шредингеровская волновая функция $\psi(x, t)$ от времени. Предположим, что в момент $t=0$ эта функция идентична четвертой собственной функции, показанной на рис. 19А. Ей соответствует собственная энергия четвертого уровня $E_4 \approx -0,16B$. Иными словами,

$$\psi(x, 0) = \varphi_4(x), \quad (21a)$$

где волновая функция $\varphi_4(x)$ — та волновая функция, которая показана на уровне E_4 на рис. 19А и повторена на рис. 20А. Заметим, что за пределами ямы эта функция быстро стремится к нулю.

Легко получить решение задачи на рис. 19А для зависящего от времени уравнения Шредингера (3b) при начальных условиях (21a). Поскольку функция $\varphi_4(x)$ является собственной функцией дифференциального оператора Шредингера, то сразу же имеем

$$\psi(x, t) = \varphi_4(x) \exp(-iEt/\hbar), \quad (21b)$$

так как состояние $\psi(x, t)$ стационарное. Теперь можно написать выражение для вероятности $P(t)$ того, что частица находится *внутри* ямы:

$$P(t) = \int_{-a}^a dx |\psi(x, t)|^2 = P(0). \quad (21c)$$

Эта вероятность не зависит от времени, что опять отражает стационарный характер волновой функции $\psi(x, t)$. Заметим, что интеграл в (21c) берется только в пределах ямы, т. е. от $-a$ до $+a$.

22. Если попытаться решить ту же задачу для ситуации, показанной на рис. 20А, при тех же начальных условиях (21a), то окажется, что решение *не будет* иметь вида (21b), хотя оно к нему близко.

Действительно, получив зависящую от времени волновую функцию $\psi(x, t)$ для задачи на рис. 20А, мы нашли бы, что вероятность $P(t)$ не остается постоянной, а имеет вместо (21c) следующую приближенную зависимость от времени:

$$P(t) = \int_{-a}^{+a} dx |\psi(x, t)|^2 \approx P(0) \exp(-t/T), \quad (22a)$$

где T — положительная постоянная, имеющая размерность времени. Подчеркиваем *приближенный* характер формулы (22a): она пригодна для не «слишком больших» времен t . Доказательство приведенного результата завело бы нас слишком далеко. Ограничимся поэтому лишь тем, что покажем его правдоподобность.

Результат (22a) можно интерпретировать следующим образом. Если частица в момент $t=0$ находится в «яме» и ее энергия близка к E_4 , то она может покинуть яму. Если T велико (случай большой ширины ямы b), то частица будет долго находиться в яме и мы имеем *приближенно стационарное состояние*. Время T есть среднее время жизни состояния. При b , стремящемся к бесконечности, T также стремится к бесконечности и состояние становится *стро*

стационарным (рис. 19А). Если b стремится к a , то время T уменьшается и в пределе $b=a$ «состояние» с энергией E_4 теряет свой смысл квазистационарного состояния.

Полученный результат объясняет, почему на рис. 20А уровень с энергией E_4 находится *внутри* непрерывного спектра: он соответствует приближенно стационарному состоянию. Такие уровни часто называют *виртуальными* уровнями энергии.

Качественно результат (22а) можно понять как следствие проникновения через барьер, рассмотренного в гл. 7. Частица с энергией E_4 , помещенная в яму, осталась бы в ней согласно классической механике навсегда. В рамках квантовой механики дело обстоит иначе: частица может выйти с одной или другой стороны ямы. Чем шире барьер, тем дольше он удерживает частицу и тем больше время T . При очень больших T частица многократно ударяется о стенки ямы и ее поведение приближенно описывается волновой функцией стационарного состояния.

23. До сих пор задача нахождения стационарных состояний каждый раз сводилась к подгонке осциллирующей волновой функции в двух классических точках поворота. Волновая функция основного состояния имеет один экстремум и ни одного нуля. Волновая функция следующего состояния обладает двумя экстремумами и однажды проходит через нуль. В общем случае волновая функция m -го состояния имеет m экстремумов и $m-1$ нулей. Для обозначения квантового состояния будем пользоваться квантовым числом n , равным числу нулей волновой функции. Таким образом, квантовое число основного состояния будет $n=0$ и n -е возбужденное состояние имеет квантовое число n . Волновая функция, отвечающая квантовому числу n , имеет $n+1$ экстремумов.

Опишем теперь *приближенный* метод определения уровней энергии частицы в потенциальной «яме», показанной на рис. 23А сплошной кривой. Штриховой прямой показана энергия E_6 шестого возбужденного состояния, а осциллирующая штриховая кривая соответствует волновой функции этого состояния. Волновая функция вычерчена лишь для области между точками поворота x_1 и x_2 [которые определены условиями $V(x_1)=V(x_2)=E_6$]. За пределами этого интервала волновая функция асимптотически приближается к оси x .

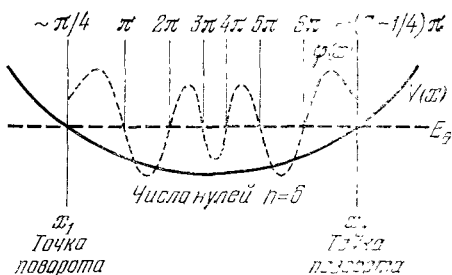


Рис. 23А. Иллюстрация так называемого приближенного ВКБ-метода. Чтобы найти $(n+1)$ -е состояние (т. е. n -е возбужденное состояние), подбираем такое значение энергии, чтобы между классическими точками поворота уместилось $n+1/2$ «полуволн». Местная (локальная) длина волны определяется полной энергией и потенциалом в данной точке. Волновая функция $\phi(x)$ (между точками поворота) показана для шестого возбужденного состояния; над точками поворота и точками прохождения волновой функции через нуль указаны фазы $f(x)$. В данном случае полное изменение фазы между точками поворота удовлетворяет условию $\Delta f \approx (n+1/2)\pi = (6+1/2)\pi$

24. Предположим, что мы пытаемся представить волновую функцию, показанную штриховой кривой на рис. 23А, в виде

$$\varphi(x) = A(x) \sin f(x); \quad (24a)$$

здесь $A(x)$ — положительная амплитуда; $f(x)$ — фаза, монотонно растущая при увеличении x . Каждый раз, когда значение фазы $f(x)$ становится равным $k\pi$ (где k — целое число), волновая функция проходит через нуль. Рассмотрим изменение фазы Δf волновой функции между точками поворота

$$\Delta f = f(x_2) - f(x_1). \quad (24b)$$

Из рис. 23А следует, что изменение фазы волновой функции близко к $(6 + \frac{1}{2})\pi$. Это наводит нас на мысль, что для волновой функции n -го состояния изменение фазы $f(x)$ между точками поворота будет близко к

$$\Delta f_n \approx (n + \frac{1}{2})\pi. \quad (24c)$$

Мы выбрали выражение (24с) для удобства, чтобы иметь простую формулу. Более корректно было бы написать *среднее значение* для разности фаз:

$$(n + 1)\pi \geq \Delta f_n > n\pi, \quad (24d)$$

в справедливости которого читатель легко убедится. Обращаясь к рис. 4А, в, мы видим, что в данном случае реализуется верхний предел неравенства (24d). Для третьего возбужденного состояния на рис. 19А мы оказываемся близки к нижнему пределу. Выражение (24с) является, таким образом, некоторым приближением.

25. Постараемся теперь получить приближенное выражение для изменения фазы волновой функции в зависимости от энергии E . Рассмотрим сначала область, где потенциал постоянен и равен V . В этом случае, если $E > V$, волновая функция имеет вид

$$\varphi(x) = A_0^e \sin [(x - x_0) p / \hbar]; \quad (25a)$$

здесь A_0^e и x_0 — постоянные, а импульс

$$p = \sqrt{2m(E - V)}. \quad (25b)$$

Сравнивая (25а) и (24а), находим

$$f(x) = (x - x_0) (p / \hbar). \quad (25c)$$

При смещении вправо на расстояние dx изменение фазы оказывается равным

$$df = (p / \hbar) dx = \hbar^{-1} \sqrt{2m(E - V)} dx. \quad (25d)$$

Предположим, что выражение (25d) дает *приближенное* значение изменения фазы и в том случае, когда потенциал $V(x)$ не постоянен и зависит от координаты x . Такое приближение выполняется тем лучше, чем медленнее меняется потенциал $V(x)$. В таком прибли-

жении *полное* изменение фазы между точками поворота x_1 и x_2 равно

$$\Delta f = \int_{x_1}^{x_2} \frac{df}{dx} dx \approx \hbar^{-1} \int_{x_1}^{x_2} dx \sqrt{2m[E - V(x)]}. \quad (25e)$$

Применим полученный результат к случаю $(n+1)$ -го стационарного состояния с энергией $E = E_n$. Полное изменение фазы тоже приближенно равно $(n + \frac{1}{2})\pi$ [см. (24c)], и, приравнявая выражения (25e) и (24c), получаем

$$\int_{x_1}^{x_2} dx \sqrt{2m[E_n - V(x)]} \approx (n + 1/2) \pi \hbar. \quad (25f)$$

26. С помощью уравнения (25f) можно определить энергию E_n для $(n+1)$ -го стационарного состояния. Прежде всего необходимо найти точки поворота x_1 и x_2 в зависимости от энергии E , решив для этого уравнения

$$V(x_1) = V(x_2) = E, \quad x_2 > x_1. \quad (26a)$$

Обозначим соответствующие решения через $x_1(E)$ и $x_2(E)$. Затем вычислим интеграл

$$g(E) = \int_{x_1(E)}^{x_2(E)} dx \sqrt{2m[E - V(x)]}, \quad (26b)$$

который даст нам функцию $g(E)$. Наконец, чтобы получить энергию E_n , решим уравнение

$$g(E) = (n + \frac{1}{2})\pi \hbar, \quad (26c)$$

где $n=0, 1, 2, \dots$

Итак, мы рассмотрели *приближенный* метод определения уровней энергии частицы в «потенциальной яме», пример которой показан на рис. 23А. Он известен под названием *ВКБ-метода* *) и во многих случаях позволяет получить весьма точные результаты. Он заведомо пригоден, если нам достаточно грубого определения уровней энергии. Рассмотренный метод основан на той же идее, что и приближение, использованное при выводе формулы (36b) гл. 7 для прозрачности потенциального барьера. В обоих случаях возникают интегралы одного типа.

Интересно отметить, что уравнение (25f), полученное нами на основе волновых представлений, идентично так называемым квантовым условиям Бора — Зоммерфельда в старой теории Бора. Таким образом, теперь можно понять, почему эта теория столь хорошо работает в некоторых случаях и терпит неудачу в других: уравнение (25f) не является строгим, оно приближенное.

*) По имени его авторов Вентцеля, Крамерса и Брюллюэна (см., например: *Kramers H. A. Wellenmechanik und halbzahlige Quantisierung.— Zs. f. Phys., 1926, v. 39, p. 828*).