

Глава 2

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

2.1 Старая квантовая теория

В конце девятнадцатого века у физиков было достаточно причин испытывать удовлетворение. Единая теория, сводящая все явления к ньютоновой механике, шагала от успеха к успеху и уже включала свет, электромагнетизм и тепло. Казалось, что физика в основном завершена — осталось только найти еще несколько десятичных знаков основных констант. Однако на горизонте собирались тучи: постепенно накапливались данные экспериментов, которые должны были почти совершенно разрушить традиционную схему.

Хотя макроскопические явления объяснялись в конечном счете движением сверхмикроскопических частиц, только к концу девятнадцатого века стало возможным исследовать свойства отдельных частиц, и, взятые по отдельности, эти частицы оказались во многом неニュтоновыми. Интересно отметить, что Максвелл, которому во многом обязаны своим развитием теория электромагнетизма и статистическая термодинамика, был также организатором и первым директором Кавендишской лаборатории в Кембридже (Англия), где было поставлено много важнейших опытов с элементарными частицами. Максвелл возглавлял эту лабораторию со времени ее основания (1871 г.) до своей смерти (1879 г.). Его преемником был Рэлей, которого в 1884 г. сменил двадцативосьмилетний Дж. Дж. Томсон. Томсон руководил работами лаборатории до 1919 г., когда этот пост занял его ученик Резерфорд. Именно в этой лаборатории Томсон открыл электрон, Вильсон изобрел свою камеру и было сделано много других выдающихся открытий.

Хотя наиболее полное нарушение ньютоновой физики происходит на атомном уровне, имеются и макроскопические явления, в которых это нарушение дает себя знать, и именно из попыток объяснить такие явления возникла квантовая теория.

Рассмотрим электромагнитное поле в некоторой конечной части пространства. Мы видели, что его можно описать как линейную механическую систему и, следовательно, как совокупность независимых осцилляторов. Поэтому в любом данном состоянии имеется некоторое распределение его энергии между этими осцилляторами, и это распределение экспериментально измеряется спектроскопическими методами. Естественно ожидать, что для каждой температуры существует некоторое состояние Гиббса „термодинамического равновесия“ и что это можно наблюдать экспериментально. При надлежащих условиях спектральное распределение энергии излучения зависит только от температуры, а не от рассматриваемого вещества. С другой стороны, попытки теоретически объяснить получающееся при опыте распределение приводят к парадоксальным результатам, которые мы сейчас будем обсуждать.

Здесь с самого начала возникает некоторое затруднение, связанное с тем, что мы исследуем систему с бесконечным числом степеней свободы. Это означает, с одной стороны, что у нас нет теперь меры Лиувилля, с помощью которой мы строили состояния Гиббса, с другой стороны, что, разлагая систему на независимые гармонические колеба-

ния, мы получаем теперь бесконечное число осцилляторов с частотами ν_1, ν_2, \dots , стремящимися к бесконечности.

Можно попробовать обойти это первое затруднение непосредственно применяя к случаю бесконечномерной системы результаты, полученные при исследовании конечномерных линейных систем. Именно это сделал Рэлей в 1900 г. Он предположил, что закон равномерного распределения энергии сохраняет силу, и, не обращая внимания на то, что отсюда следует бесконечность полной энергии, вывел некоторый закон спектрального распределения. Для прямоугольной части пространства основные частоты ν_1, ν_2, \dots можно получить непосредственно из разложения Фурье; вообще для достаточно большого объема V существует примерно $(8\pi\nu^2/c^3)V\delta\nu$ частот ν_j в интервале между ν и $\nu + \delta\nu$. Здесь c — скорость света, и $\delta\nu$ мало по сравнению с ν , но достаточно велико для того, чтобы содержать значительное число основных частот ν_j .

При возрастании ν частоты располагаются все более плотно, приближаясь к непрерывному распределению с плотностью $8\pi\nu^2/c^3$. Применяя закон равномерного распределения энергии, мы приписываем каждой частоте ν_j энергию kT и получаем *формулу Рэлея*, в соответствии с которой энергия излучения, отнесенная к единице объема в интервале частот $(\nu, \nu + \delta\nu)$ при температуре T в состоянии „термодинамического равновесия“ равна

$$\frac{8\pi\nu^2kT\delta\nu}{c^3}.$$

Рэлей был вознагражден за свою смелость, когда он убедился, что его формула согласуется с опытом при малых частотах и высоких температурах,— точнее, когда отношение ν/T достаточно мало. Как и следовало ожидать, это совпадение нарушилось при больших значениях ν/T — опыты не могли подтвердить бесконечность полной энергии. Однако Вином на несколько лет раньше был предложен другой закон, который согласовался с экспериментальными данными при больших значениях ν/T . Мы не будем пытаться восстановить несколько путаное физическое обоснование, данное Вином, а просто приведем его формулу, заменяющую формулу Рэлея при больших ν/T ; Она имеет вид

$$A\nu^3e^{-b\nu/T}\delta\nu,$$

где A и b — константы, которые должны определяться из опыта. Эта формула противоречит закону равномерного распределения энергии и не подтверждается опытом при малых ν/T . С другой стороны, она позволяет избежать парадокса бесконечности полной энергии — так называемой ультрафиолетовой катастрофы. Устранение противоречия между двумя дополняющими друг друга законами Рэлея и Вина было одной из важнейших задач, стоявших перед физиками в 1900 г., и с этой задачей успешно справился Макс Планк.

Мы выведем сейчас закон Планка с помощью рассуждений, аналогичных тем, которые использовал сам Планк, но облеченныйных в несколько иную форму.

Предположим, что, выражая P через β для случая гармонического осциллятора, мы заменим β аппроксимирующей ее дискретной мерой. Напомним, что β равна лебеговой мере, умноженной на $1/\nu$. Ее можно аппроксимировать мерой β_h , сосредоточенной в отдельных равноотстоящих друг от друга точках, каждая из которых имеет одну и ту же малую меру h . Если расстояние между соседними точками равно a , то интервал $0 \leq t \leq Na = x$ будет иметь меру Nh . Если эта мера равна x/ν , то $Na/\nu = Nh$, т. е. $a = h\nu$. Теперь мы можем вычислить

$$P_h(B) = \int_0^\infty e^{-x/B} d\beta_h(x) = h + h e^{-a/B} + h e^{-2a/B} + \dots = h(1 + e^{-h\nu/B} + e^{-2h\nu/B} + \dots).$$

Мы имеем геометрическую прогрессию со знаменателем $e^{-h\nu/B}$, сумма которой равна

$$\frac{h}{1 - e^{-h\nu/B}}.$$

Соответствующее E равно

$$E_h(B) = B^2 \frac{P'_h(B)}{P_h(B)} = \frac{h\nu e^{-h\nu/B}}{1 - e^{-h\nu/B}} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/B} - 1}.$$

Для систем, которые допускают разложение на независимые осцилляторы с частотами ν_1, ν_2, \dots мы получаем *сходящийся* ряд

$$E_h(B) = \frac{h\nu_1}{e^{h\nu_1/B} - 1} + \frac{h\nu_2}{e^{h\nu_2/B} - 1} + \dots,$$

и формула Рэлея принимает вид

$$\frac{8\pi\nu^3}{c^3} \frac{h}{e^{h\nu/kT} - 1} \delta\nu.$$

Конечно, при h , стремящемся к нулю, $E_h(B)$ стремится к бесконечности, и новая формула Рэлея превращается в старую. С другой стороны, независимо от того, какое значение мы придадим h , если взять ν/T настолько малым, что $e^{h\nu/kT}$ можно аппроксимировать первыми двумя членами тейлоровского разложения, то $e^{h\nu/kT} - 1$ превращается в $h\nu/kT$, и мы снова приходим к старой формуле Рэлея. Наоборот, если мы будем считать ν/T настолько большим, что можно будет пренебречь единицей по сравнению с $e^{h\nu/kT}$, то формула принимает вид

$$\frac{8\pi\nu^3}{c^3} h e^{-h\nu/kT} \delta\nu,$$

т. е. будет совпадать с формулой Вина при $A = 8\pi h/c^3$ и $b = h/k$. Из этих уравнений однозначно определяются h и k , и оказывается, что найденное таким образом значение k совпадает со значением, полученным ранее другими методами. Планк, считавший сначала, что h стремится к нулю, заметил, что можно получить универсальную формулу, если положить h равным значению, определяемому из написанных выше равенств. Эта новая физическая константа, так же как и получающийся закон излучения, носит его имя.

Мы видели, что закон Планка содержит законы Вина и Рэлея в качестве частных случаев. Он также совпадает с экспериментом во всех интервалах частот. Единственным его недостатком является произвольный характер замены β на β_h ; это равносильно предположению, что энергия гармонического осциллятора с частотой ν может принимать только кратные $h\nu$ значения.

Способ Планка можно применить также для вывода более точной формулы удельной теплоемкости. Если в формуле энергии, содержащейся в твердом теле, заменить kT на $h\nu/(e^{h\nu/kT} - 1)$, то вместо $E(kT) = 3nkT$ получится

$$E(kT) = \sum_{j=1}^{3n} \frac{h\nu_j}{e^{h\nu_j/kT} - 1},$$

т. е. удельная теплоемкость на самом деле зависит от ν_j довольно сложным образом. Если бы удалось определить ν_j , то получилась бы совершенно точная формула для удельной теплоемкости. Во всяком случае, мы видим, что при $h\nu_j/kT$, значительно меньших единицы (для всех j), $E(kT)$ приблизительно равна $3nkT$. Отсюда ясно, почему закон Дюлонга и Пти выполняется при высоких температурах и нарушается при низких. Такое

исследование удельной теплоемкости было начато Эйнштейном в 1906 г. и продолжено многими другими учеными, в частности Дебаем.

В 1905 г. Эйнштейн показал, что развивая идеи Планка, можно дать количественное объяснение так называемого „фотоэлектрического эффекта“, открытого в 1899 г. Дж. Дж. Томсоном и П. Ленардом. Эти физики независимо друг от друга установили, что ультрафиолетовые лучи, падающие на металлическую пластинку, выбивают из нее электроны. Более того, в 1902 г. Ленард показал, что начальная энергия этих электронов совершенно не зависит от интенсивности падающего света, а зависит только от его длины волны. По классической теории взаимодействия зарядов с электромагнитным полем энергия электронов должна существенно зависеть от интенсивности падающего света и при малой интенсивности должна возникать большая задержка во времени, в течение которой электрон сможет накопить достаточную энергию. Эта задержка не наблюдалась. Эйнштейн показал, что если в соответствии с формулой излучения Планка считать энергию электромагнитного поля с основными частотами ν_1, ν_2, \dots распадающейся на „пакеты“ с энергиями $h\nu_1, h\nu_2, \dots$, то нетрудно объяснить фотоэлектрический эффект как результат столкновения этих пакетов с электронами. Количественные следствия этой гипотезы были подтверждены рядом экспериментов, и давно умершая корпускулярная теория света вновь вернулась к жизни.

Одно из наиболее замечательных применений квантовых идей принадлежит Н. Бору, который в 1913 г. с их помощью вывел теоретическую формулу для спектральных линий водорода. Каждый химический элемент при достаточном возбуждении испускает лучи, спектр которых состоит из определенных тонких линий, характерных для данного элемента. Очевидная задача заключалась в том, чтобы найти зависимость между этими линиями и внутренней структурой атомов рассматриваемого элемента. Однако об этой внутренней структуре было известно слишком мало до тех пор, пока в 1911 г. Резерфорд не сделал своего важнейшего открытия.

Работая в Манчестере над рассеиванием α -частиц, испускаемых радиоактивными веществами, Резерфорд пришел к выводу, что атом должен состоять из чрезвычайно малого положительно заряженного ядра, окруженного электронами в количестве, достаточном для нейтрализации заряда ядра. Эти электроны, как считал Резерфорд, должны быть распределены в пределах расстояния, примерно в 300 раз превышающего диаметр ядра. Он предположил, далее, что число электронов приблизительно равно половине атомного веса (исключая водород, для которого это невозможно), и что это число определяет химические свойства соответствующего элемента. Эта модель, которая позднее была уточнена и приведена в соответствие с квантовой механикой, теперь является общепринятой.

Применяя выводы классической механики к модели Резерфорда одноэлектронного атома водорода и учитывая из всех электромагнитных эффектов только электростатические, мы находим, что если энергия электрона меньше некоторого определенного предела, то он будет вращаться по эллиптической орбите вокруг центра масс его самого и ядра. На каждой орбите электрон имеет постоянную энергию, но для различных орбит имеется целый континuum возможных энергий.

Бор заметил, что можно предсказать основные свойства спектра водорода, если принять следующие предположения:

(а) возможны только такие орбиты, на которых значение момента импульса кратно $h/2\pi$;

(б) когда электрон перескакивает с одной орбиты на другую, разность энергий $E_1 - E_2$ превращается в излучение с частотой $(E_1 - E_2)/h$, т. е. в „фотон“ или квант электромагнитной энергии с энергией $E_1 - E_2 = h\nu$.

Идеи Бора были позднее развиты таким образом, что с их помощью стало возможным объяснить спектры более сложных атомов; многочисленные данные спектроскопии

за короткое время были упорядочены и поняты, хотя еще совсем недавно эта задача казалась совершенно безнадежной.

Описанный прием сочетания законов классической механики со взятыми с потолка „правилами квантования“, несмотря на его многочисленные успешные применения был, очевидно, неудовлетворительным. Не было не только теоретического обоснования, но даже общего способа получения этих правил. Правила, указывающие, какой дискретный ряд значений может принимать та или иная переменная, становились все более сложными и детализированными по мере усложнения изучавшихся систем. Более того, во многих случаях новые правила вступали в резкое противоречие с классической физикой и в то же время не могли полностью заменить ее. Для объяснения одних явлений приходилось использовать волновую теорию света, для объяснения других — новую корпускулярную теорию. Далее, в соответствии с классической электродинамикой электрон, движущийся по орбите Бора, должен непрерывно излучать энергию и в конце концов упасть на ядро, но этого не происходит.

Наконец в 1925 г. Гейзенберг и Шредингер независимо друг от друга открыли общие правила квантования, которые значительно отличались по форме, но, как скоро выяснилось, были эквивалентны друг другу. Это открытие дало мощный толчок развитию физики, и за какие-нибудь пять лет объединенными усилиями Гейзенberга, Шредингера, Дирака, Бора, Борна, фон Неймана и других ученых была создана новая, более совершенная механика, которая

- (a) включала классическую механику в качестве предельного случая для больших масс и расстояний;
- (b) устанавливала существование правил квантования и их точную форму;
- (c) объясняла, каким образом вещество и излучение могут быть одновременно волнами и частицами, и доказывала стабильность орбит Бора;
- (d) позволяла понять много ранее не объяснимых явлений, в частности валентность и законы образования химических соединений.

Эта новая механика называется квантовой механикой. Прежде чем переходить к ее изложению, мы хотели бы подчеркнуть, что правила квантования являются в квантовой механике следствием теории, а не основным средством ее формулировки. В этом смысле название квантовой механики является неудачным. Она является, скорее, измененным вариантом статистической механики, в котором при изучении изменения вероятностных мер во времени уже не предполагается, что движение этих мер порождается движением точек в фазовом пространстве. Законы квантовой механики накладывают некоторые ограничения на возможные одновременно распределения вероятностей различных наблюдаемых, а также дают дифференциальные уравнения, интегрируя которые можно найти изменение этих распределений со временем. Все остальное является следствием этих законов.

2.2 Кvantomechanicheskiy analog fazovogo prostранstva

В классической статистической механике наблюдаемая является борелевской функцией на фазовом пространстве \mathcal{M}_{V^*} , состояние — вероятностной мерой на \mathcal{M}_{V^*} ; тем самым каждой паре (f, α) , где f — наблюдаемая и α — состояние, можно поставить в соответствие вероятностную меру α_f на прямой, приписав борелевскому множеству E меру $\alpha(f^{-1}(E))$. Величина $p(f, \alpha, E)$, по определению равная $\alpha(f^{-1}(E))$, есть вероятность того, что измерение наблюдаемой f у системы, находящейся в состоянии α , будет принадлежать множеству E .

В квантовой механике мы также будем оперировать некоторой функцией $p(A, \alpha, E)$, приписывающей определенную вероятность каждой тройке, состоящей из наблюдаемой