

моническими колеблющийся с боровской частотой

$$\omega_{12} = \omega_2 - \omega_1 = (\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1)/\hbar. \quad (21.11)$$

Полная плотность вероятности ρ может меняться от максимального значения $(|\Psi_1| + |\Psi_2|)^2$ до минимального $(|\Psi_1| - |\Psi_2|)^2$. Она содержит член, осциллирующий с боровской частотой ω_{12} . Поэтому приведенное рассуждение в сочетании с классической электродинамикой наводит на мысль (но отнюдь не доказывает), что с той же частотой должно происходить и излучение света. Действительно, если e — заряд частицы, то величина re имеет смысл плотности вероятности электрического заряда в пространстве. Если бы она была просто плотностью заряда, а не ее вероятностью, то получился бы классический случай, в котором заряд периодически колеблется во времени. По классическим представлениям такой заряд должен излучать. Правдоподобно ожидать излучения и в квантовом случае, где плотность заряда заменяется ее вероятностью.

Правда, интерференционный член в (21.10) имеет характер незатухающей стоячей волны. Для поддержания непрерывного излучения, если оно уходит от системы, требуется подводить энергию. Но и в классической физике, например при рассмотрении излучения при незатухающих колебаниях диполя Герца, положение такое же. Мы рассчитываем поле и интенсивность излучения, отвлекаясь от того, каким механизмом поддерживается постоянство амплитуды и связанной с ней энергии колебаний.

Как и в первоначальной теории Бора, боровская частота ω_{12} появляется в результате квантовых переходов системы с одного энергетического уровня на другой.

§ 22. Уравнение Шредингера и квантование

1. Квантование энергии возникает потому, что на волновые функции, являющиеся решениями уравнения Шредингера (21.7), накладываются определенные естественные ограничения. При этих ограничениях уравнение (21.7) имеет решения, вообще говоря, не при всех, а только при выбранных значениях параметра \mathcal{E} . Здесь дело обстоит аналогично тому, что имеет место в задаче о свободных колебаниях струны с закрепленными концами. Из-за закрепления концов эти колебания представляют собой стоячие волны с такими выбранными частотами, что на длине струны укладывается целое число полуволн.

Естественные ограничения, накладываемые на решения уравнения Шредингера (21.7) (в несколько усиленной, но практически всегда выполняющейся форме), состоят в том, что *волновая функция $\psi(\mathbf{r})$ и ее первые пространственные производные должны быть конечны, однозначны и непрерывны даже в точ-*

ках (а также линиях и поверхностях) разрыва потенциальной функции $U(\mathbf{r})$. (Однозначность означает, что при обходе по любому замкнутому контуру функция $\psi(\mathbf{r})$ должна возвращаться к своему исходному значению.) Избранные значения параметра \mathcal{E} , для которых уравнение (21.7) имеет решения, удовлетворяющие перечисленным ограничениям, называются *собственными значениями величины* \mathcal{E} для дифференциального уравнения (21.7), а соответствующие им решения — *собственными функциями* того же уравнения. Собственные значения \mathcal{E} и принимаются за возможные значения энергии в стационарных состояниях. Собственные значения энергии \mathcal{E} могут быть *дискретными*, а могут *непрерывно заполнять* конечный или бесконечный интервал. В первом случае говорят, что энергетический спектр *дискретный*, а во втором — *непрерывный*.

Поясним изложенное на частном случае одномерного движения частицы в потенциальном поле сил. Допустим, что частица движется вдоль оси X , а потенциальная функция $U(x)$

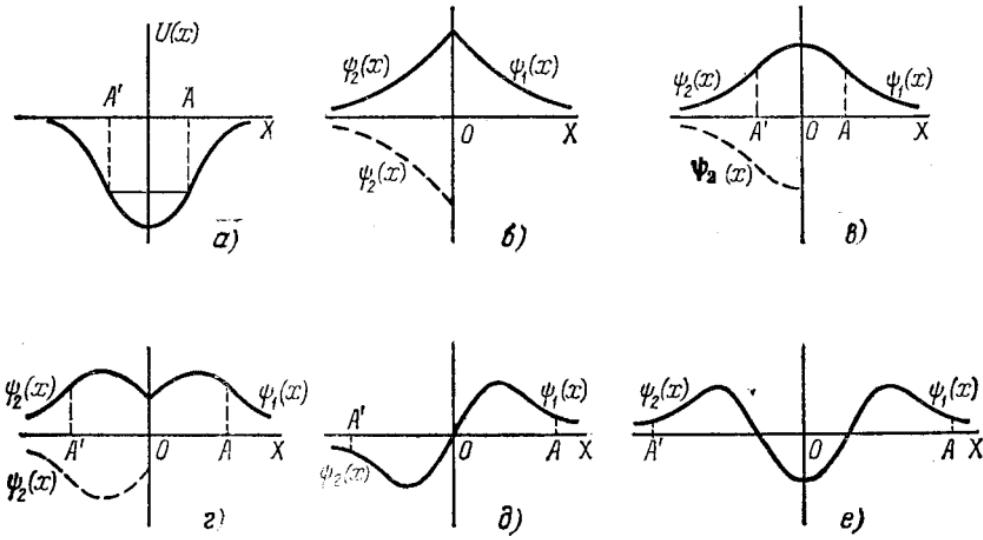


Рис. 42

имеет вид симметричной «потенциальной ямы» (рис. 42, a) конечной глубины. Пусть $U(x)$ максимальна при $x = \pm\infty$ и принимает там одно и то же значение. Примем это значение за нуль отсчета энергии. Таким образом, предполагается, что $U(x)$ всюду отрицательна и при $x = \pm\infty$ обращается в нуль. В одномерном случае уравнение Шредингера (21.7) принимает вид

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + (\mathcal{E} - U)\psi = 0. \quad (22.1)$$

Коэффициенты этого уравнения вещественны. Поэтому оно имеет вещественные решения, которыми и можно ограничиться.

Правда, всякое решение уравнения (22.1) останется таковым, если его умножить на постоянный множитель, который может быть и комплексным. Но комплексность не влияет на $\psi^*\psi$, а потому не сказывается ни на каких физических выводах теории.

2. Рассмотрим сначала случай, когда $\mathcal{E} < 0$. По классическим представлениям частица не может заходить в те области пространства, в которых $U > \mathcal{E}$, так как разность $\mathcal{E} - U$ равна $mv^2/2$, т. е. кинетической энергии, а она не может быть отрицательной. Частица может двигаться только между двумя точками, в которых $U = \mathcal{E}$. Достигнув одной из этих точек, частица должна повернуть обратно. Эти точки называются *точками поворота*. Согласно классической механике пространство вне точек поворота для частицы недостижимо. Но уравнение (22.1), если оно имеет решение, не равное тождественно нулю между точками поворота, должно и за точками поворота переходить в решение, не обращающееся тождественно в нуль. Действительно, решение уравнения (22.1), поскольку это уравнение второго порядка, однозначно определяется заданием ψ и $d\psi/dx$ в какой-либо одной точке пространства. Возьмем эту точку в области за точками поворота. Если допустить, что там $\psi = d\psi/dx = 0$, то на основании сказанного функция ψ должна тождественно обращаться в нуль во всем пространстве, в частности и между точками поворота. Из изложенного следует, что не существует решения, которое было бы отлично от нуля между точками поворота и тождественно обращалось бы в нуль за этими точками.

Таким образом, плотность вероятности $\psi^*\psi$ отлична от нуля и за точками поворота. Значит, согласно квантовой механике, существует конечная вероятность обнаружения частицы и в классически недостижимой области пространства, где $U > \mathcal{E}$. Приведенное выше классическое рассуждение в квантовой механике неприменимо, поскольку в этом случае из-за принципа неопределенности теряет смысл разделение полной энергии на кинетическую и потенциальную. Состояние частицы с энергией \mathcal{E} характеризуется единой волновой функцией во всем бесконечном интервале $-\infty < x < +\infty$, а не только ее частью на интервале между классическими точками поворота.

3. При $x \rightarrow \pm\infty$ уравнение (22.1) асимптотически переходит в

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - \alpha^2\psi = 0, \quad (22.2)$$

где при $\mathcal{E} < 0$ α — положительная постоянная, равная $\alpha = \sqrt{-2m\mathcal{E}/\hbar^2}$. Последнему уравнению удовлетворяют функции $C_1 e^{-\alpha x}$ и $C_2 e^{+\alpha x}$ при произвольных значениях постоянных C_1

и C_2 . Вторая функция обращается в бесконечность при $x = +\infty$, тогда как первая, $C_1 e^{-\alpha x}$, остается регулярной при всех положительных значениях x . Аналогично, при всех отрицательных значениях x остается регулярной только функция $C_2 e^{+\alpha x}$.

Рассмотрим теперь два решения уравнения (22.1): одно $\psi_1(x)$, которое при положительных x на бесконечности асимптотически переходит в $C_1 e^{-\alpha x}$, другое $\psi_2(x)$, которое при отрицательных x на бесконечности асимптотически переходит в $C_2 e^{+\alpha x}$. Искомая функция $\psi(x)$, представляющая решение уравнения (22.1) во всей бесконечной области $-\infty < x < +\infty$, должна получаться сшиванием обоих решений $\psi_1(x)$ и $\psi_2(x)$ при $x = 0$. При таком сшивании должны оставаться непрерывными сама функция $\psi(x)$ и ее первая производная $d\psi/dx$. Иными словами, должны выполняться два равенства:

$$\psi_1(x) = \psi_2(x), \quad \frac{d\psi_1(x)}{dx} = \frac{d\psi_2(x)}{dx} \text{ при } x = 0. \quad (22.3)$$

Если фиксировать постоянную C_1 , то постоянной C_2 можно распорядиться так, чтобы соблюдалось первое равенство. Однако второе равенство, вообще говоря, соблюдаться не будет. Если же удовлетворить второму равенству, то, вообще говоря, не будет соблюдаться первое. Обоим равенствам можно одновременно удовлетворить лишь при определенных значениях параметра \mathcal{E} . Эти избранные значения и будут *собственными значениями энергии* частицы или уравнения (22.1).

Для исследования возможных собственных значений \mathcal{E} заметим, что знаки функций $d^2\psi/dx^2$ и $(\mathcal{E} - U)\psi$ противоположны. Это непосредственно видно из уравнения (22.1). Поэтому при $(\mathcal{E} - U)\psi > 0$ кривая $\psi = \psi(x)$ обращена выпуклостью вверх, а при $(\mathcal{E} - U)\psi < 0$ — вниз. В точках поворота $\mathcal{E} - U = 0$, а также при $\psi = 0$ эта кривая испытывает перегиб.

4. Рассмотрим сначала случай, когда обе точки поворота совпадают между собой, т. е. когда $\mathcal{E} = U_{\min}$, где U_{\min} — наименьшее значение потенциальной функции U , принимаемое ею при $x = 0$. Тогда $\mathcal{E} - U \equiv U_{\min} - U \leqslant 0$. Если функции $\psi_1(x)$ и $\psi_2(x)$ выбрать положительными соответственно при $x = +\infty$ и $x = -\infty$, то в этих точках $(\mathcal{E} - U)\psi_1 < 0$, $(\mathcal{E} - U)\psi_2 < 0$, т. е. обе вторые производные $d^2\psi_1/dx^2$ и $d^2\psi_2/dx^2$ на бесконечности будут положительны. Значит, при убывании $|x|$ обе кривые $\psi = \psi_1(x)$ и $\psi = \psi_2(x)$ начнут подниматься вверх. По мере убывания $|x|$ этот подъем только усилится, так как при этом величины $(\mathcal{E} - U)\psi_1$ и $(\mathcal{E} - U)\psi_2$, оставаясь отрицательными, будут непрерывно возрастать по модулю. Значит, при убывании $|x|$ обе кривые $\psi = \psi_1(x)$ и $\psi = \psi_2(x)$ должны постоянно подниматься, будучи обращенными выпуклостями вниз (рис. 42, б). На кривой $\psi = \psi_1(x)$ первая производная $d\psi_1/dx$ отрицательна, а на кривой $\psi = \psi_2(x)$ — положительна. Поэтому невозможно

одновременно удовлетворить обоим условиям (22.3). Действительно, если при $x = 0$ удовлетворяется первое условие, то второе условие удовлетворяться не может из-за различия знаков производных $d\psi_1/dx$ и $d\psi_2/dx$: при сшивании $\psi_1(x)$ и $\psi_2(x)$ на кривой $\psi = \psi_1 + \psi_2$ появится угловая точка (рис. 42, б). Можно устранить разрыв первой производной, выбрав функции $\psi_1(x)$ и $\psi_2(x)$ противоположных знаков (на рис. 42, б отрицательная функция ψ_2 изображена пунктиром). Но тогда в точке $x = 0$ окажется разрывной сама функция $\psi = \psi_1 + \psi_2$. Из изложенного следует, что значение $\mathcal{E} = U_{\min}$ не может быть собственным значением энергии.

5. Будем теперь непрерывно увеличивать параметр \mathcal{E} , т. е. поднимать вверх горизонтальную прямую $U(x) = \mathcal{E}$ на рис. 42, а. Тогда точки поворота A и A' начнут непрерывно раздвигаться, находясь на равных расстояниях от начала координат, в силу симметрии потенциальной ямы $U = U(x)$. Поскольку A и A' являются точками перегиба, обе кривые $\psi = \psi_1(x)$ и $\psi = \psi_2(x)$ между ними начнут загибаться вниз. Функции $\psi_1(x)$ и $\psi_2(x)$ выберем так, чтобы соблюдалось первое условие (22.3). При небольших значениях \mathcal{E} обе кривые $\psi = \psi_1(x)$ и $\psi = \psi_2(x)$ при $x = 0$ по-прежнему будут пересекаться под некоторым углом. Конечно, ввиду симметрии потенциальной ямы $U = U(x)$ эти кривые зеркально симметричны относительно вертикальной оси координат. По мере увеличения параметра \mathcal{E} , т. е. по мере раздвигания точек поворота A и A' , угол между ними уменьшается. Всегда наступит момент, когда в точке $x = 0$ касательная к одной, а следовательно, и к другой кривой сделается горизонтальной. Тогда обе кривые $\psi = \psi_1(x)$ и $\psi = \psi_2(x)$ плавно перейдут одна в другую (рис. 42, в). Соответствующее значение параметра $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1$ и будет *первым или наименьшим собственным значением энергии*. В случае симметричной потенциальной ямы наименьшее собственное значение \mathcal{E}_1 всегда существует.

6. При дальнейшем увеличении параметра \mathcal{E} , а следовательно, и расстояния между точками поворота кривые $\psi = \psi_1(x)$ и $\psi = \psi_2(x)$, по-прежнему загибаясь вниз, начнут опускаться. Опять на вертикальной оси появится угловая точка (рис. 42, г), т. е. второе условие (22.3) перестанет выполняться. Однако в качестве решения уравнения Шредингера при $x < 0$ теперь можно взять новую функцию $\psi_2(x)$, отличающуюся от прежней функции $\psi_2(x)$ знаком. Она изображена на рис. 42, г пунктирной кривой. Ясно, что эта пунктирная кривая зеркально симметрична с прежней кривой $\psi = \psi_2(x)$ относительно горизонтальной координатной оси, а следовательно, симметрична с кривой $\psi = \psi_1(x)$ относительно начала координат. Когда угловая точка, упомянутая выше, опустится в начало координат, верхняя кривая $\psi = \psi_1(x)$ непрерывно сомкнется с нижней (пунктирной) кривой, т. е. первое условие (22.3) будет выполнено. Со-

ответствующая результирующая кривая изображена на рис. 42, *д* уже всюду сплошной линией. При этом будет выполнено и второе условие (22.3), так как в начале координат $\psi_1 = \psi_2$, а потому оно является точкой перегиба результирующей кривой. Рассмотренному случаю соответствует *второе собственное значение энергии* $\mathcal{E} = \mathcal{E}_2$.

Третьему собственному значению $\mathcal{E} = \mathcal{E}_3$ соответствует волновая функция, представленная на рис. 42, *е*.

Продолжая этот процесс дальше, убеждаемся, что *собственные функции стационарных состояний имеют узлы, в которых они обращаются в нуль*. Число узлов на единицу меньше номера соответствующего собственного значения энергии.

7. Итак, при $\mathcal{E} < 0$ собственные значения энергии образуют *дискретный спектр*. Поскольку в этом случае волновая функция стационарного состояния на бесконечности асимптотически экспоненциально убывает, можно сказать, что при $\mathcal{E} < 0$ частица находится в практически ограниченной области пространства, т. е. совершает *финитное движение*. Напомним, что в классической механике условие финитности движения также имеет вид $\mathcal{E} < 0$ (см. т. I, § 25). Различие состоит только в том, что согласно классической механике частица не может проникать в пространство за точками поворота, тогда как по квантовой механике ее можно обнаружить и в этом пространстве, хотя и с вероятностью, быстро убывающей при удалении от точек поворота.

Число возможных стационарных состояний или энергетических уровней зависит от вида потенциальной функции $U(x)$. Оно может быть *конечным* или *бесконечным*. В частности, когда глубина симметричной потенциальной ямы достаточно мала, возможно всего *одно* стационарное состояние. Если же число дискретных энергетических уровней бесконечно велико, то, очевидно, с возрастанием номера уровня его энергия должна асимптотически приближаться к $\mathcal{E} = 0$, а расстояние между соседними уровнями — стремиться к нулю.

8. Отметим еще раз, что *не существует стационарного состояния с энергией* $\mathcal{E} = U_{\min}$. В противном случае частица все время находилась бы в точке $x = 0$, т. е. покоилась бы на дне потенциальной ямы, что противоречит принципу неопределенностей Гейзенberга (см. § 20, пункт 8). Наименьшая энергия, которую может иметь частица в потенциальной яме, равна \mathcal{E}_1 . Эта энергия называется *нулевой энергией*. Нуевая энергия в заданной потенциальной яме $U(x)$ не может быть отнята от частицы, поскольку она является наименьшей допустимой энергией. Чтобы ее изменить, надо изменить саму потенциальную яму.

Нулевая энергия проявляется во многих явлениях. Примером может служить гелий. При абсолютном нуле температуры

его атомы не находятся в покое, а благодаря наличию нулевой энергии совершают так называемые *нулевые колебания*. Вблизи абсолютного нуля они еще достаточно интенсивны, тогда как силы молекулярного притяжения слабы. Этих сил недостаточно, чтобы жидкий гелий перевести в твердое состояние, даже при абсолютном нуле температуры. Требуется повысить давление на гелий до 24 атм или выше, чтобы он (при $T = 0$) перешел в твердое состояние.

9. Осталось рассмотреть решение уравнения (22.1) при положительных значениях параметра \mathcal{E} . В этом случае на бесконечности уравнение (22.1) асимптотически переходит в

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \beta^2\psi = 0, \quad (22.4)$$

где $\beta = \sqrt{2m\mathcal{E}/\hbar^2}$, т. е. β — положительная постоянная. Оно имеет два линейно независимых решения $\sin \beta x$ и $\cos \beta x$, остающиеся конечными при $x = \pm \infty$. Поэтому любое решение $\psi(x)$ уравнения (22.4) также конечно при $x \rightarrow \pm \infty$, хотя при этом оно и не стремится к определенному пределу, а осциллирует. Если $U(x)$ непрерывна, то будет непрерывно и всякое решение уравнения (22.4) вместе со своей производной в любой точке интервала $-\infty < x < +\infty$. Взяв любое решение, осциллирующее на отрицательной бесконечности, и продолжив его в сторону положительных x , мы получим всюду непрерывное решение с непрерывной производной, осциллирующее на положительной бесконечности. Условие сшивания (22.1) выполняется автоматически.

Таким образом, каким бы ни был положительный параметр \mathcal{E} , любое решение уравнения (22.1) может быть волновой функцией. Это значит, что при $\mathcal{E} > 0$ энергетический спектр частицы *непрерывный*. Поскольку при $x = \pm \infty$ функция ψ остается конечной, частица с отличной от нуля вероятностью может уходить в бесконечность. Иными словами, при $\mathcal{E} > 0$ движение частицы будет *инфinitно*. Таково же условие инфинитности движения и в классической механике (см. т. I, § 25).

10. В заключение заметим, что естественные требования, накладываемые на решения уравнения Шредингера, о которых говорилось в начале этого параграфа, могут быть ослаблены. Достаточно ограничиться трехмерным случаем. Во-первых, в этом случае потенциальная функция $U(r)$ может в некоторой точке обращаться в бесконечность. Пусть такой точкой является начало координат $r = 0$. Тогда, как доказывается в квантовой механике, допустимы решения, которые в окрестности начала координат ведут себя как $\psi \sim 1/r^\alpha$ с положительным значением постоянной α . Однако должно быть $\alpha < 1$. Во-вторых, из физических соображений ясно, что требование однозначности должно

налагаться не на саму функцию ψ , а на плотность вероятности $\psi^*\psi$. Но во всех вопросах, рассматриваемых в квантовой механике, оно сводится к однозначности ψ . На этих вопросах мы не можем останавливаться.

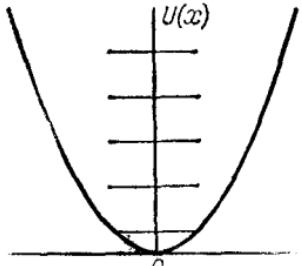
§ 23. Гармонический осциллятор

1. Гармоническим осциллятором в классической физике называют частицу, на которую действует сила, пропорциональная отклонению частицы из положения равновесия и направленная к нему. Осциллятор называется *одномерным*, если частица может двигаться только вдоль одной прямой. Последнюю мы примем за ось X , а положение равновесия — за начало координат. Потенциальная функция частицы имеет вид

$$U = \frac{1}{2} kx^2, \quad (23.1)$$

где k — постоянная (коэффициент упругости), а x — отклонение частицы от положения равновесия. Графиком функции $U(x)$ является парабола (рис. 43). Согласно классической механике осциллятор совершает гармонические колебания с циклической частотой $\omega = \sqrt{k/m}$, где m — масса частицы.

Рис. 43



В квантовой механике понятие силы не используется. Поэтому квантовый гармонический осциллятор следует определить как частицу с потенциальной функцией $U(x)$. Найдем энергию стационарных состояний осциллятора, следуя идеям предыдущего параграфа. Но здесь возникает следующая трудность. Функцию $U(x)$ нельзя нормировать так, чтобы она обращалась в нуль в бесконечности, так как при $x = \pm\infty$ она сама бесконечно велика. Но эта трудность искусственная. В реальных системах при возрастании $|x|$ начинают проявляться отступления от параболической формулы (23.1), так что $U(\pm\infty)$ становится конечной. Рассмотрим случай, когда $U(x)$ симметрична, так что $U(+\infty) = U(-\infty)$. Тогда методы предыдущего параграфа становятся применимыми. Но здесь удобнее за нуль $U(x)$ принять ее значение при $x = 0$. Мы проведем решение, предполагая, что формула (23.1) справедлива при любых x . Однако для реального осциллятора полученные результаты будут справедливы для не слишком больших значений $|x|$.

2. Уравнение Шредингера для одномерного гармонического осциллятора имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2\psi = \mathcal{E}\psi. \quad (23.2)$$