

§ 47. Представление физических величин операторами и уравнение Шредингера

Классическая механика позволяет найти в любой момент времени состояние системы, позволяет найти положения, скорости, энергии образующих ее тел в любой момент времени, если заданы начальные состояния этих тел (их положения и скорости) и силы, действующие между ними.

Аналогичные задачи определения состояния системы в произвольный момент времени по начальному состоянию решает и квантовая механика. Однако специфические особенности квантовой механики — микрочастиц — приводят к тому, что методы теоретического анализа их поведения резко отличаются от классических методов анализа.

В чем основное различие задач, стоящих перед исследователем обычных, макроскопических объектов и исследователем мельчайших частичек вещества?

Для уравнений движения материальной точки (46.2) характерно следующее: искомые величины, координаты x , y , z и импульсы p_x , p_y , p_z входят в уравнения «на равных правах», одновременно определяются для любого момента времени t . Более того, определение одних без других попросту невозможно.

Совершенно иначе, как мы уже видели, обстоит дело в квантовой механике, а поэтому уравнения движения в квантовой механике должны отличаться от классических уравнений движения. В этом легко убедиться на примере основного закона классической динамики — второго закона Ньютона. Материальная точка движется в заданном поле $\mathbf{f} = \mathbf{f}(\mathbf{r})$. Второй закон Ньютона можно написать так:

$$d\mathbf{p} = \mathbf{f}(\mathbf{r}) dt, \quad (47.1)$$

где

$$\mathbf{p} = m \frac{d\mathbf{r}}{dt}. \quad (47.2)$$

Задаваясь начальными значениями \mathbf{r}_0 и \mathbf{p}_0 , находим $\mathbf{r}(t)$ и $\mathbf{p}(t)$ с помощью этих уравнений для любого момента времени. В квантовой теории так поступать нельзя. Пусть, например, в начальный момент задано точное значение \mathbf{p} . Но тогда правая часть первого из уравнений теряет смысл: частица не локализована и сила $\mathbf{f}(\mathbf{r})$ как функция положения частицы \mathbf{r} теряет смысл. Не имеет смысла и второе уравнение — нельзя точно определенный импульс выразить в виде производной от совершенно неопределенной координаты. Стало быть, в принципе уравнения движения не могут иметь вид дифференциальных уравнений, связывающих все динамические переменные, ибо если половина их определена точно, то вторая половина остается неопределенной.

Поэтому математический аппарат квантовой механики резко отличается от аппарата классической физики. Вместо прямого определения динамических переменных x, y, z, p_x, p_y, p_z как функций времени t квантовая механика ставит себе задачей нахождение «волновой функции» ψ , описывающей состояние частицы. Состояние частицы, т. е. вид волновой функции, определяется ее движением и взаимодействием с другими частицами вещества. Уравнение для волновой функции ψ было найдено впервые Шредингером и носит его имя. Однако перед тем как перейти к обсуждению этого уравнения, позволяющего определить ψ -функцию, отметим следующее.

Нахождением ψ -функции вопрос о значении тех или иных динамических переменных еще не снимается. Как определить (зная уже ψ -функцию) величину какой-либо динамической переменной, например составляющей импульса p_x ? Если окажется, что в данном состоянии динамическая переменная не имеет определенного значения, как определить вероятность обнаружения того или иного значения этой переменной и ее среднее значение? Такие задачи решаются своеобразным приемом.

Каждой динамической переменной сопоставляется определенная математическая операция над ψ -функцией, с помощью которой определяют значение этой переменной. Иными словами, каждой переменной соответствует свой оператор, с помощью которого находится значение этой динамической переменной. Что это означает, будет ясно из следующего примера.

Рассмотрим случай, когда частица движется вдоль оси x , причем ее импульс определен точно: $p_x = p$. При этом частица не локализована в какой-либо определенной области пространства, но занимает (в этом идеализированном случае) все пространство. Такая частица описывается монохроматической волной. Фаза этой волны имеет обычный вид:

$$\varphi = 2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right).$$

Используя выражения для энергии $E = h\nu$ и импульса $p = \frac{h}{\lambda}$, можно преобразовать это выражение к виду

$$\varphi = \frac{2\pi}{h} (Et - px) = \frac{1}{h} (Et - px). \quad (47.3)$$

Волновая функция незаряженной частицы, например фотона, выражается тригонометрическими функциями $\cos \varphi$ или $\sin \varphi$. Для заряженных частиц (электронов) ψ -функция комплексна и имеет вид

$$\psi = a (\cos \varphi - i \sin \varphi) = ae^{-i\varphi} = ae^{-\frac{i}{h} (Et - px)}, \quad (47.4)$$

где

$$i = \sqrt{-1}, \text{ т. е. } i^2 = -1^*.$$

Продифференцируем ψ -функцию по координате x :

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{i}{\hbar} p a e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)} = \frac{i}{\hbar} p \psi = -\frac{1}{i\hbar} p \psi$$

или иначе:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi = p \psi. \quad (47.5)$$

Таким образом, значение динамической переменной $p_x = p$ получается в виде множителя при ψ , если применить к этой волновой функции ψ математическую операцию $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$. Будем называть $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ оператором, представляющим динамическую переменную p_x , и обозначать следующим образом:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} = \hat{p}_x. \quad (47.6)$$

Значок над p_x показывает, что речь идет не о динамической переменной p_x , но о представляющем эту величину операторе.

Уравнение (47.5) может быть переписано, следовательно, так:

$$\hat{p}_x \psi = p \psi. \quad (47.7)$$

Применение оператора \hat{p}_x динамической переменной p_x к ψ дает численное значение этой переменной p , помноженное на ψ .

Из равноправия осей следует, что операторы, соответствующие составляющим импульса по осям y и z , имеют вид

$$\hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \quad \text{и} \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}. \quad (47.8)$$

Применим один из этих операторов к ψ -функции (47.4). Тогда

$$\hat{p}_y \psi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} a e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)} = 0 = 0\psi$$

и аналогично

$$\hat{p}_z \psi = 0\psi.$$

Полученный результат показывает, что рассматриваемая ψ -функция (47.4) описывает состояние, в котором составляющие импульса имеют вполне определенные значения:

$$p_x = p, \quad p_y = 0 \quad \text{и} \quad p_z = 0.$$

*) Вопрос о численном определении амплитуды волны де Бройля, т. е. нормировки ψ , ввиду его сложности в ряде случаев мы здесь касаться не будем.

Такая ψ -функция (47.4), которая описывает состояние с определенным значением импульса p_x , называется собственной функцией импульса, а величина импульса в этом состоянии $p_x = p$ — его собственным значением.

Аналогично ставится задача об определении других динамических переменных: каждая из них представлена своим оператором.

Однако в состоянии, описываемом ψ -функцией, не все динамические переменные могут иметь определенные значения. Приводимый ниже второй пример показывает, как нужно поступать в таких случаях. По-прежнему будем иметь в виду определение импульса, оператор которого уже приведен. Но теперь рассмотрим случай, когда ψ -функция описывает состояние, в котором импульс не имеет точного значения. Выше уже было показано, что это имеет место, если электрон локализован в ограниченной области пространства. Функция ψ теперь не будет собственной функцией оператора импульса и уравнение вида (47.7) написать нельзя.

В этом случае волновую функцию электрона ψ можно представить в виде волнового пакета, каждая составляющая которого ψ_i отвечает определенному значению импульса p_i , т. е. является собственной функцией оператора \hat{p}_x (представляет собой плоскую волну):

$$\hat{p}_x \psi_i = p_i \psi_i. \quad (47.9)$$

Волновой пакет ψ будет иметь вид

$$\psi = \sum_i c_i \psi_i. \quad (47.10)$$

Коэффициенты c_i , вообще говоря, тоже комплексные, характеризуют относительный вес, с которым каждая из этих собственных функций входит в суммарный волновой пакет (47.9)*. Как уже отмечалось, эта суммарная функция уже не является собственной функцией импульса и не удовлетворяет уравнению (47.7). Действительно, при применении к ней оператора \hat{p}_x , т. е. при ее дифференцировании по x , каждая из составляющих ψ_i умножается на различные множители p_i

$$\hat{p}_x \psi = \hat{p}_x \sum c_i \psi_i = \sum c_i \hat{p}_x \psi_i = \sum p_i c_i \psi_i, \quad (47.11)$$

и вынести справа общий множитель за знак суммы, чтобы получить уравнение вида (47.7), нельзя. В этом случае при возможных процессах электрон будет обнаружен как частица с одним из импульсов p_i , входящим в (47.11). Вероятность того, что на опыте будет обнаружен импульс p_i , равна квадрату модуля соответствующей амплитуды $|c_i|^2$.

Среднее значение импульса в волновом пакете (47.11) \bar{p} находится по правилам теории вероятностей и равно

$$\bar{p} = \sum_i |c_i|^2 p_i. \quad (47.12)$$

Возвращаясь к функции (47.4), найдем с ее помощью выражение для оператора энергии \hat{E} из условия

$$\hat{E} \psi = E \psi, \quad (47.13)$$

*) Коэффициенты c_i имеют этот смысл, если функции ψ_i нормированы согласно (46.11).

аналогичного (47.6). Для этого продифференцируем функцию (47.4) по времени

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E a e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)} = \frac{1}{i\hbar} E \psi.$$

Сопоставляя полученное равенство с (47.5), находим, что

$$\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}. \quad (47.14)$$

Оказывается, что таким будет оператор энергии не только в случае свободного движения частицы в отсутствие внешних сил, но и в самом общем случае.

Представим теперь оператор энергии в несколько ином виде. Для этого вспомним, что полная энергия состоит из суммы кинетической и потенциальной:

$$E = K + U = \frac{mv^2}{2} + U(x, y, z) = \frac{p^2}{2m} + U(x, y, z), \quad (47.15)$$

где

$$p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2.$$

Подставим теперь вместо p_x , p_y и p_z соответствующие операторы. Мы получим оператор энергии, обозначаемый обычно буквой \hat{H} и называемый оператором Гамильтона, применение которого к ψ должно дать тот же результат, что и применение оператора (47.14). При подстановке следует иметь в виду, что квадрат оператора \hat{p}_x^2 есть символическое произведение $\hat{p}_x \hat{p}_x$, означающее последовательное применение обоих операторов к одной и той же функции, т. е.

$$\left. \begin{aligned} \hat{p}_x^2 &= \hat{p}_x \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \\ \text{и соответственно} \\ \hat{p}_y^2 &= -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2}; \quad \hat{p}_z^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \end{aligned} \right\} \quad (47.16)$$

Таким образом, оператор кинетической энергии приобретает вид

$$\hat{K} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta, \quad (47.17)$$

где Δ — сокращенная запись «оператора Лапласа»:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (47.18)$$

Потенциальная энергия $U(x, y, z)$ содержит только координаты, но не импульсы. Поэтому оператор потенциальной энергии \hat{U} есть просто умножение на функцию $U(x, y, z)$ *). Таким образом, оператор полной энергии, называемый оператором Гамильтона, приобретает вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(x, y, z). \quad (47.19)$$

*) Вопрос о том или ином представлении величин операторами сложен и здесь не рассматривается. Приводимое здесь представление не единственное возможное. Однако это одно из представлений, применяемых весьма часто.

Применение к волновой функции ψ оператора (47.19) должно дать тот же результат, что и применение оператора (47.14). Следовательно, приходим к уравнению

$$\hat{H}\psi = i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial t}. \quad (47.20)$$

Это и есть уравнение Шредингера, с помощью которого в квантовой механике отыскивается волновая функция частицы $\psi(x, y, z, t)$. Как указывалось в § 46, оно представляет собой математическую формулировку принципа причинности для волновой функции, так как позволяет найти изменение этой функции с течением времени $\frac{\partial\psi}{\partial t}$ в заданном внешнем поле.

Все сказанное здесь не должно рассматриваться как «вывод» уравнения Шредингера. Основные законы природы не выводятся логически (например, второй закон Ньютона в классической механике). Они есть обобщение опыта, и пригодность их проверяется опытом. Приведенные рассуждения показывают, как основоположники квантовой теории пришли к правильным уравнениям. Далее решает опыт, в пределах применимости уравнения Шредингера опыт подтвердил его правильность.

Примем в качестве исходного постулата квантовой теории уравнение Шредингера, с помощью которого определяется волновая функция ψ и которое в развернутом виде пишется так:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z) \right\} \psi = i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial t}. \quad (47.21)$$

В стационарном состоянии энергия частицы E должна оставаться неизменной с течением времени. Это значит, что волновая функция ψ должна быть собственной функцией оператора энергии E и применение этого оператора эквивалентно умножению ψ на постоянный множитель E , т. е.

$$\hat{E}\psi = i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial t} = E\psi \quad (47.22)$$

и уравнение Шредингера для стационарных состояний имеет вид

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z) \right] \psi = E\psi. \quad (47.23)$$

Уравнение Шредингера (47.18) удовлетворяет важнейшему принципу соответствия. Как уже указывалось, принцип этот устанавливает, что новая теория в пределах применимости старой дает те же результаты, что и старая. Это обязательно должно иметь место, поскольку в своих границах применимости (устанавливаемых новой, более общей теорией) старая теория отвечает опыту, т. е. верна. В данном случае положение таково. Если с изменением координат поле, в котором движется частица, меня-

ется настолько медленно, что удовлетворяется (46,9), то уравнение (47.1) сохраняет свой смысл, так как $f(r)$ имеет определенное значение. Поскольку область движения много больше Δx , то и положение частицы в пространстве, т. е. r , а значит, и уравнение (47.2) также сохраняет смысл. Следовательно, частица движется, подчиняясь законам классической механики.

Поскольку длина волны де Бройля $\lambda = \frac{h}{mv}$ убывает с ростом массы частицы, размеры волнового пакета, т. е. область локализации частицы, уменьшаются и условия (46.9) удовлетворяются во все более широких пределах. Следовательно, для частиц большой массы квантовые законы движения переходят в классические, что и требуется принципом соответствия. Строгое доказательство последнего принадлежит Эренфесту, который доказал, что средние значения динамических переменных (частицы, описываемой уравнением Шредингера) подчиняются классическим уравнениям механики Ньютона.

§ 48. Примеры. Электрон в «ящике». Ротатор и осциллятор

Введенное в предыдущем параграфе уравнение Шредингера позволяет решать практические задачи и находить стационарные и нестационарные состояния движения частиц в различных внешних полях. Отдельные важные примеры могут быть разобраны и без полного решения уравнения Шредингера, используя лишь представление о ψ -функции как о волне и учитывая ограничения, накладываемые на нее специфическими условиями данной задачи.

Пример 1. Электрон в «ящике». В т. II, гл V электрические свойства металлов объяснялись наличием в них свободных электронов. Результирующая сила, действующая на такой электрон со стороны ионов и всех остальных электронов, в среднем равна нулю. Следовательно, потенциальная энергия электрона внутри металла постоянна и ее можно выбрать за начало отсчета и положить равной нулю,

$$U_{\text{внутри}} = 0 \quad (48.1)$$

На границах металла расположен двойной электрический слой (т II, § 22), для преодоления которого нужно затратить работу выхода A . Поэтому потенциальная энергия электрона вне металла

$$U_{\text{внешн}} = A > 0. \quad (48.2)$$

Для простоты начнем рассмотрение с одномерной задачи.

Направим ось x перпендикулярно к границам бруска металла длиной l . Начало координат O помещено в центр бруска. Потенциальная энергия U как функция координаты x показана на рис. 2 13.

Пока кинетическая энергия электрона в металле мала по сравнению с высотой стенок «потенциальной ямы»:

$$E_{\text{кин}} \ll A, \quad (48.3)$$

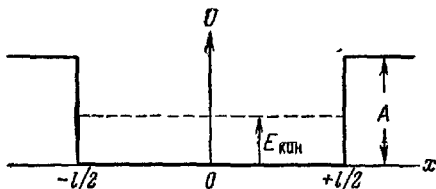


Рис. 2 13