4. ВВЕДЕНИЕ В КВАНТОВУЮ МЕХАНИКУ. УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА

Поведение частицы в микромире описывается волновой функцией ψ, которая в общем случае является комплексной величиной. Квадрат модуля этой функции определяет вероятность того, что частица находится в бесконечно малом объеме dV вблизи рассматриваемой точки с координатами x, y, z:

$$dw = \left|\psi(x)\right|^2 dV = \psi^*(x)\psi(x)dV,$$

где ψ^* – комплексно-сопряженная величина. Вероятность найти частицу в конечном объеме V

$$W = \int dw = \int\limits_V \left|\psi\right|^2 dV.$$

Волновая функция однозначна, непрерывна, ограничена и на бесконечности стремится к нулю. Так как вероятность найти частицу во всем пространстве равна единице, то имеет место условие нормировки

$$\int\limits_V \left|\psi\right|^2 dV = 1, \qquad (4.1)$$

где интегрирование ведется по всему пространству.

Каждой физической величине q, характеризующей состояние частицы с волновой функцией ψ, ставится в соответствие оператор $\hat{q}$ такой, что среднее значение

$$\langle q \rangle = \int\limits_V \psi^* \hat{q} \psi dV.$$

Оператор координаты $\hat{x}$ (и оператор любой функции, зависящей только от координат) совпадает с самой координатой x (функцией). Действие оператора импульса $\hat{p} = -i\hbar\, d/dx = -i\hbar\nabla$ (здесь i – мнимая единица) сводится к дифференцированию. Действие оператора полной энергии

$$\hat{\mathrm{H}} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{U} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U$$

на волновую функцию дает энергию частицы E.

Волновая функция удовлетворяет временнóму уравнению Шредингера – аналогу второго закона Ньютона

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + U\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t},$$

где m – масса частицы; U – функция координат и времени, градиент которой, взятый с обратным знаком, равен силе, действующей на частицу.

Если U не зависит явно от времени, то она имеет смысл потенциальной энергии. В этом случае волновая функция может быть представлена в виде произведения двух сомножителей, один из которых зависит только от координат, а второй – от времени:

$$\psi(x, y, z, t) = \varphi(x, y, z)\exp(-i\,Et/\hbar),$$

где E – полная энергия частицы.

Временнóе уравнение Шредингера (4.1) при этом переходит в стационарное

$$\nabla^2\varphi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\varphi = 0.$$

Решение уравнения Шредингера означает отыскание собственных функций ψ_i (индексом i нумеруем собственные функции) оператора $\hat{\mathrm{H}}$ и их собственных значений E_i. Если движение частицы ограничено в пространстве, то решения уравнения существуют лишь для дискретных значений энергии E. При отсутствии пространственных ограничений уравнение имеет решения для любых значений E.

Пусть ψ_1, ψ_2, …, ψ_i,…, ψ_n есть набор собственных функций частицы. В каждом из этих состояний ψ_i физическая величина q имеет определенное значение q_i. Однако частица может находиться и в состоянии $\psi = \sum_{i=1}^{n} C_i \psi_i$, где C_i – не зависящие от координат числа. Число слагаемых в сумме равно числу различных собственных функций. Величина q в этом состоянии не имеет определенного значения – при измерениях будет получаться одно из значений q_i. Вероятность получить результат q_i равна $|C_i|^2$, сумма всех таких вероятностей равна единице: $\sum_{i=1}^{n} |C_i|^2 = 1$. Зная вероятность различных значений q, можно найти среднее значение этой величины в состоянии ψ:

$$\langle q \rangle = \sum_{i=1}^{n} |C_i|^2 q_i \,. \tag{4.2}$$

Так выражается в квантовой механике принцип суперпозиции.

Пример 1. Записать уравнение Шредингера для гармонического осциллятора.

Решение. Гармоническим осциллятором называют частицу, совершающую одномерное движение под действием квазиупругой силы $F = –kx$. Потенциальная энергия такой частицы (рис.3, *а*) $U = kx^2/2$. Собственная частота классического гармонического осциллятора $\omega = \sqrt{k/m}$, где m – масса частицы. Выразив k через m и ω, получим $U = m\omega^2x^2/2$. В одномерном случае $\nabla^2\psi = d^2\psi/dx^2$. Поэтому уравнение Шредингера для осциллятора имеет вид

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E - \frac{m\omega^2 x^2}{2}\right)\psi = 0 \,.$$

Можно показать, что собственные значения этого уравнения суть $E_n = \hbar\omega_{\text{кол}}(n + 1/2)$, где $\omega_{\text{кол}}$ – собственная частота колебаний. Энергия при $n = 0$ называется энергией нулевых колебаний. Как видно на рис.3, спектр собственных энергий эквидистантный, т.е. расстояния между соседними уровнями не зависят от n. Волновая функция основного состояния (рис.3, *б*)

$$\psi_0 = \sqrt[4]{\alpha/\pi}\,\exp\left(-\alpha x^2/2\right),$$

где $\alpha = m\omega/\hbar$.

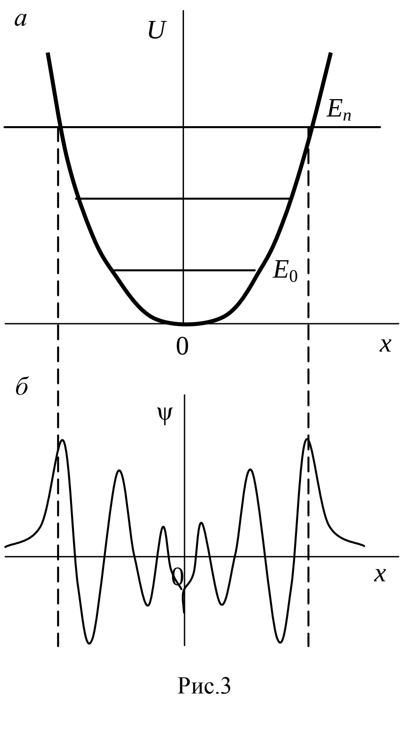

Рис.3

В отличие от классического случая существует конечная вероятность обнаружения частицы за пределами дозволенной области, показанной на рис.3 штриховыми линиями.

Пример 2. Волновая функция основного состояния атома водорода имеет вид $\psi = A\exp(-r/a)$, где a – константа (радиус Бора). Найти следующие величины: 1) значение константы A; 2) плотность вероятности нахождения электрона на расстоянии r от ядра; 3) наиболее вероятное расстояние $r_{\text{вер}}$ электрона от ядра; 4) среднее расстояние $\langle r \rangle$ электрона от ядра; 5) вероятность того, что электрон находится на расстоянии от ядра, превышающем ηa, где η = const.

Решение. 1. Значение константы A найдем из условия нормировки (4.1). Отметим, что волновая функция сферически симметрична, т.е. не зависит от углов. Поэтому элементарный объем $dV = 4\pi r^2 dr$. Подставляя выражения для объема и волновой функции в условие нормировки, получим

$$\int_0^\infty A^2 \mathrm{e}^{-2r/a} 4\pi r^2 dr = 4\pi A^2 \int_0^\infty r^2 \mathrm{e}^{-2r/a} dr = 1 \,,$$

где интеграл

$$\int_0^\infty r^2 e^{-2r/a} dr = \frac{2!}{(2/a)^3} = \frac{a^3}{4}.$$

Тогда $4\pi A^2 a^3/4 = 1$ и $A = 1/\sqrt{\pi a^3}$.

2. Вероятность найти электрон в интервале расстояний от ядра от r до $r + dr$ $dW = |\psi|^2 dV = 4\pi A^2 r^2 e^{-2r/a} dr$. Плотность вероятности нахождения электрона на расстоянии r от ядра

$$w = \frac{dW}{dr} = 4\pi A^2 r^2 e^{-2r/a} = \frac{4}{a^3} r^2 e^{-2r/a}.$$

3. Наиболее вероятное расстояние электрона от ядра $r_{вер}$ соответствует максимуму функции $w(r)$: $\frac{dw}{dr} = 0$. Беря производную, получим

$$\frac{8r_{вер}}{a^3} e^{-2r_{вер}/a}\left(1 - \frac{r_{вер}}{a}\right) = 0.$$

Отсюда $r_{вер} = a$.

4. Среднее расстояние между электроном и ядром $\langle r \rangle = \int_0^\infty r|\psi|^2 dV$. Подставив выражение для объема и волновой функции, получим

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty r \frac{1}{\pi a^3} e^{-2r/a} 4\pi r^2 dr = \frac{4}{a^3}\int_0^\infty r^3 e^{-2r/a} dr.$$

Интегрируя по частям

$$\int x^n e^{bx} dx = (1/b) x^n e^{bx} - (n/b)\int x^{n-1} e^{bx} dx,$$

найдем среднее расстояние электрона от ядра $\langle r \rangle = 3a/2$.

5. Используем полученное значение константы A, чтобы вычислить вероятность того, что электрон расположен от ядра на расстоянии, большем чем ηa:

$$W = \int dW = \int_{\eta a}^\infty \frac{4}{a^3} r^2 e^{-2r/a} dr = \frac{4}{a^3}\int_{\eta a}^\infty r^2 e^{-2r/a} dr.$$

Беря интеграл, получим $W = e^{-2\eta}(1 + 2\eta + 2\eta^2)$.

Пример 3. Волновая функция, описывающая состояние частицы в одномерной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками, имеет вид $\psi(x) = A\sin(kx)$. Определить вид собственной волновой функции $\psi_n(x)$ и коэффициент A, исходя из условия нормировки.

Решение. Так как стенки ямы бесконечно высоки (рис.4), то за пределами потенциальной ямы частица оказаться не может и волновая функция $\psi(x < 0) = 0$ и $\psi(x > L) = 0$.

Внутри ямы волновая функция $\psi(0\ x < L) \neq 0$. В силу непрерывности волновой функции на границах должны выполняться соотношения $\psi(0) = \psi(L) = 0$. Подставим выражение для волновой функции $\psi(L) = A\sin(kL) = 0$. Это возможно в том случае, если аргумент синуса $kL = n\pi$. Отсюда $k = \pi n/L$, и собственные волновые функции $\psi_n(x) = A\sin(\pi n x/L)$.

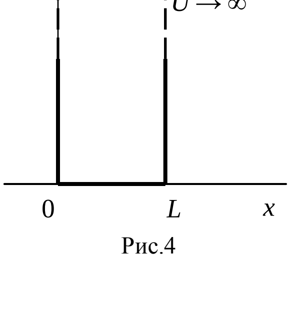

Рис.4

Запишем условие нормировки $\int_0^L |\psi_n(x)|^2 dx = 1$. Подставляя собственные волновые функции, получим

$$\int_0^L A^2 \sin^2(n\pi x/L) dx = A^2 L/2 = 1.$$

Отсюда $A = \sqrt{2/L}$.

Пример 4. Состояние частицы, находящейся в бесконечно глубокой прямоугольной потенциальной яме шириной L, задано волновой функцией $\psi(x) = \left(\sqrt{30}/\sqrt{L^5}\right)x(L-x)$. Обладает ли частица в этом состоянии определенной энергией? В случае отрицательного ответа сформулировать общее выражение для вероятности найти при измерении энергию частицы E равной энергии собственного состояния (с номером n) $E_n = (\pi\hbar n)^2/(2mL^2)$ и для средней энергии частицы $\langle E\rangle$.

Решение. Так как эта функция не является собственной функцией уравнения Шредингера для частицы в яме, то частица не имеет определенной энергии в этом состоянии. Это состояние является суперпозицией нескольких собственных состояний $\psi = \sum_n C_n\varphi_n$. Вероятность получить при измерении энергию частицы, равную E_n,

$$P_n = |C_n|^2 = \left[\int_0^L \varphi_n^* \psi dx\right]^2 .$$

Используя собственные функции $\varphi_n = \sqrt{2/L}\sin(n\pi x/L)$, получим

$$P_n = \left(2\sqrt{15}/L^3\right)\int_0^L \sin(n\pi x/L)x(L-x)dx .$$

Среднюю энергию частицы найдем как взвешенное среднее

$$\langle E\rangle = \sum_{i=1}^{n} E_i |C_i|^2 .$$

Задачи.

1. Записать уравнение Шредингера для свободной частицы.

2. Записать уравнение Шредингера для электрона в атоме водорода.

3. Волновая функция, описывающая некоторую частицу, может быть представлена как произведение координатной функции ψ и временного множителя, т.е. имеет вид $\Psi(x,t) = \psi(x)\exp(-iEt/\hbar)$. Показать, что плотность вероятности нахождения частицы определяется только координатной ψ-функцией.

4. Найти среднее значение потенциальной энергии электрона для волновой функции основного состояния водородного атома, имеющей вид $\psi = A\exp(-r/a)$, где a – боровский радиус.

5*. Определить среднее значение модуля кулоновской силы, действующей на электрон.

6*. Каков средний электростатический потенциал, создаваемый электроном в центре атома водорода?

7*. Вычислить вероятность того, что электрон в этом состоянии находится от ядра на расстоянии, превышающем $2a$; $5a$ и $10a$.

8*. Рассчитать вероятность того, что электрон в этом состоянии находится от ядра на расстоянии $a < r < 2a$.

9*. Каково наиболее вероятное расстояние частицы от центра?

10*. Найти среднее расстояние частицы от центра.

11. Рассматривая математический маятник массой $m = 100$ г и длиной $L = 0{,}5$ м в виде гармонического осциллятора, определить классическую амплитуду A маятника, соответствующую энергии нулевых колебаний этого маятника, находящегося в поле тяготения Земли.

12. Волновая функция основного состояния гармонического осциллятора имеет вид $\psi_0 = \sqrt[4]{\alpha/\pi}\exp(-ax^2/2)$, где $\alpha = m\omega/\hbar$. Найти среднее значение координаты x.

13. Вычислить среднее значение импульса для этого состояния (см. задачу 12).

14. Установить среднее значение потенциальной энергии этого состояния (см. задачу 12).

---

* Задачи 5-10 решить для волновой функции того же вида.

15. Найти среднюю энергию (в электрон-вольтах) электромагнитного колебания при температуре 3000 К для длины волны λ, равной 500, 50, 5 и 0,5 мкм. Сравнить найденные значения с величиной kT.

16. Показать, что в основном состоянии гармонического осциллятора $\Delta p\Delta x = \hbar/2$, где Δp и Δx – среднеквадратические отклонения импульса и координаты от их средних. Учесть, что $\langle\Delta x^2\rangle = \langle x^2\rangle - \langle x\rangle^2$ и $\langle\Delta p^2\rangle = \langle p^2\rangle - \langle p\rangle^2$.

17. Волновая функция некоторой частицы имеет вид $\psi = A\exp(-r^2/2a^2)$, где r – расстояние от частицы до силового центра; a – константа. Найти наиболее вероятное расстояние частицы от центра.

18. Вычислить среднее значение координаты $\langle x\rangle$ для частицы, описанной в задаче 17.

19. Частица в момент времени $t = 0$ находится в состоянии $\psi = A\exp(-x^2/a^2 + ikx)$, где A и a – некоторые положительные постоянные. Каково среднее значение проекции импульса $\langle p_x\rangle$?

20. Найти нормировочный коэффициент A и область, в которой частица (см. задачу 19) локализована.

21. Определить энергию электрона атома водорода в состоянии, для которого волновая функция имеет вид $\psi(r) = A(1 + ar)\exp(-\alpha r)$, где A, a и α – некоторые постоянные.

22. Известно, что нормированная собственная волновая функция, описывающая состояние электрона в одномерной прямоугольной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками, имеет вид $\varphi_n(x) = \sqrt{2/L}\sin(\pi nx/L)$, где L – ширина ямы. Установить среднее значение координаты x электрона.

23. Состояние частицы, находящейся в бесконечно глубокой прямоугольной потенциальной яме шириной L, задано волновой функцией $\psi(x) = Ax(L - x)$. Найти нормировочный коэффициент A.

24. Состояние частицы, находящейся в бесконечно глубокой прямоугольной потенциальной яме шириной L, задано волновой функцией $\psi(x) = \left(\sqrt{30}/\sqrt{L^5}\right)x(L - x)$. Какова вероятность того, что при измерении энергия частицы окажется равной E_1? Чему равна вероятность получить при измерении отличное от E_1 значение энергии частицы?

25. Волновая функция основного состояния частицы в бесконечно глубокой потенциальной яме имеет вид $\varphi_1(x) = \sqrt{2/L}\sin(\pi x/L)$, где L – ширина ямы. Доказать, что $\langle\Delta x^2\rangle\langle\Delta p^2\rangle \cong \hbar^2$. Учесть, что $\langle\Delta x^2\rangle = \langle x^2\rangle - \langle x\rangle^2$ и $\langle\Delta p^2\rangle = \langle p^2\rangle - \langle p\rangle^2$.