Раздел 2 Теоретические основы квантово-механического описания атомных систем

Лекция 5 Основные положения квантовой механики. Уравнение Шрёдингера

- 1 Характеристика состояния квантово-механической системы при помощи волновой функции
- 2 Операторы физических величин. Принцип суперпозиции
- 3 Нестационарное и стационарное уравнения Шрёдингера.
- 4 Требования, предъявляемые к решениям уравнения Шрёдингера

Полное описание состояния физической системы в классической механике осуществляется заданием в данный момент времени всех ее координат и скоростей (или импульсов). При заданных начальных координатах и импульсах динамические уравнения Ньютона полностью определяют поведение системы во все будущие моменты времени. При этом основная черта классического способа описания явлений состоит в допущении полной независимости физических процессов от условия наблюдения. В классической физике предполагается, что всегда можно “подсмотреть” явление, не вмешиваясь в него и не влияя на него. Кроме того, в классической физике допускается возможность неограниченно уточнять наблюдения. Представления классической физики приводят к мысли о возможности исчерпывающего описания движения системы, достижимого в результате полной детализации наблюдений.

В квантовой механике такое описание принципиально невозможно, поскольку точное измерение одновременно допускается не для всех физических величин, а лишь для тех, которые не связаны соотношениями неопределенностей (смотри лекцию 4).

Физическому содержанию квантовой механики соответствует математический формализм, основанный на использовании операторов, действующих на функции состояния (волновые функции).

Оператором называется правило, с помощью которого каждой функции из некоторого множества функций сопоставляется функция из того же или другого множества. Оператор $\hat{A}$ называется *линейным*, если для любых двух функций u и v из рассматриваемого класса функций и для любых постоянных чисел α_1 и α_2 выполняется равенство $\hat{A}(\alpha_1 u + \alpha_2 v) = \alpha_1 \hat{A}u + \alpha_2 \hat{A}v$. Оператор $\hat{A}$ называется *эрмитовым* (*самосопряженным*), если для любых двух функций u и v

$$\int v^* \hat{A}u dV = \int u (\hat{A}v)^* dV,$$

где интегрирование производится по всей области изменения независимых переменных; символом $*$ обозначено комплексное сопряжение.

Функции Ψ_n , являющиеся решением уравнения

$$\hat{A}\Psi_n = a_n\Psi_n \quad (5.1)$$

называются *собственными функциями* оператора $\hat{A}$, а соответствующие им коэффициенты a_n – *собственными значениями*. Можно показать, что собственные значения эрмитова оператора вещественны, а его собственные функции, соответствующие разным собственным значениям, ортогональны друг другу:

$$\int_{-\infty-\infty-\infty}^{\infty\infty\infty} \Psi_n * \Psi_m d^3\vec{r} = 0 \quad (m \neq n). \quad (5.2)$$

Квантовая механика частицы базируется на следующих основных положениях:

1. Состояние движения частицы описывается функцией $\Psi(\vec{r}, t)$ (Ψ -функцией). Величина $|\Psi(\vec{r}, t)|^2$ – квадрат модуля функции состояния – определяет плотность вероятности нахождения частицы в момент времени t в точке, положение которой определяется радиус-вектором $\vec{r}$.

2. Каждой физической величине ставится в соответствие *линейный эрмитов оператор*. Соотношения, имеющие место для *физических величин* в классической механике, в квантовой механике по форме совпадают с соотношениями для *операторов* и *средних значений* этих физических величин.

3. В квантовой механике особый интерес представляют состояния, в которых частица характеризуется определенными значениями физических величин. Каждое из таких состояний описывается одной из собственных функций Ψ_n оператора этой величины. Значение данной физической величины в этом состоянии равно собственному значению a_n , соответствующему этой функции.

4. Совокупность наблюдаемых значений физической величины совпадает с множеством собственных значений соответствующего этой величине оператора (со *спектром* оператора). Иначе говоря, при измерении физической величины *в любом состоянии* должно с некоторой *вероятностью* получаться одно из собственных значений оператора этой величины.

5. Принцип суперпозиции состояний в квантовой механике: если функции $\Psi_1(\vec{r}, t)$, $\Psi_2(\vec{r}, t)$, ..., $\Psi_n(\vec{r}, t)$, ... описывают возможные состояния движения частицы в заданных условиях, то любая линейная комбинация этих функций

$$\Psi(\vec{r}, t) = C_1\Psi_1(\vec{r}, t) + C_2\Psi_2(\vec{r}, t) + \dots + C_n\Psi_n(\vec{r}, t) + \dots = \sum_n C_n\Psi_n(\vec{r}, t)$$

также описывает возможное состояние движения этой частицы в тех же условиях.

6. Вероятность того, что при измерении некоторой физической величины A , произведенном в момент времени t_1 , будет получено некоторое значение a_n из ее спектра, определяется числом $|C_n|^2$, где C_n – коэффициент в разложении

$$\Psi(\vec{r}, t_1) = \sum_n C_n \Psi_n(\vec{r}) \quad (5.3)$$

волновой функции $\Psi(\vec{r}, t_1)$, описывающей состояние частицы в момент времени t_1 , по собственным функциям Ψ_n оператора физической величины A .

7. Если два оператора $\hat{A}$ и $\hat{B}$ коммутируют, то они имеют общие собственные функции.¹ Справедливо и обратное утверждение: если операторы $\hat{A}$ и $\hat{B}$ имеют общую полную систему собственных функций, то они коммутируют. Следствием из этого положения является утверждение: если операторы $\hat{A}$ и $\hat{B}$ коммутируют, то одновременно могут быть определены точные значения этих физических величин.

8. Физическая величина сохраняется с течением времени, если соответствующий ей оператор не зависит явно от времени и коммутирует с оператором полной энергии – оператором Гамильтона.

Основная задача квантовой механики состоит в отыскании функций состояния микрочастиц, обладающих корпускулярными и волновыми свойствами, в различных физических условиях. Для решения этой задачи необходимо *основное уравнение квантовой механики*, по своему значению в ней аналогичное уравнениям Ньютона в классической механике.

Такое уравнение должно удовлетворять следующим требованиям:

1. Оно должно быть универсальным в том смысле, что состояние частицы в любых физических условиях должно описываться Ψ -функцией, являющейся решением этого уравнения.

2. В общем случае это уравнение должно представлять собой дифференциальное уравнение в частных производных по координатам и времени, так как оно должно описывать состояния движения частиц во времени и в пространстве.

3. В уравнении должна быть учтена связь полной энергии E и импульса p , характерная для классической механики, что обусловлено необходимостью выполнения *принципа соответствия* (лекция 3). В нерелятивистском приближении такая связь имеет вид:

$$E = \frac{p^2}{2m} + U.$$

¹ Операторы $\hat{A}$ и $\hat{B}$ называют коммутирующими, если для любой функции Ψ выполняется условие: $\hat{A}\hat{B}\Psi = \hat{B}\hat{A}\Psi$, или $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0$.

4. Уравнение должно быть линейным по $\Psi(\vec{r}, t)$. Это требование вытекает из квантово-механического принципа суперпозиции (см. выше положение 5).

Уравнение, удовлетворяющее перечисленным требованиям, было найдено в 1926 году австрийским физиком Э. Шрёдингером. Оно имеет вид

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + U(\vec{r}, t), \quad (5.4)$$

где $\Delta = \nabla^2$ – оператор Лапласа, $U(\vec{r}, t)$ – потенциальная энергия. Уравнение (5.4) носит название *временного уравнения Шрёдингера*. Оно является базовым для решения основной задачи квантовой механики. Действительно, интегрируя уравнение (5.4), можно найти волновую функцию $\Psi(\vec{r}, t)$, описывающую состояние микрочастицы в любой момент времени t , если известно её начальное состояние $\Psi(\vec{r}, 0)$ и физические условия, в которых частица находится. Таким образом, во временном уравнении Шрёдингера выражен в математической форме *принцип причинности* применительно к квантовой механике.

Отметим, что уравнение Шрёдингера *постулируется*, а его правильность устанавливается путём экспериментальной проверки результатов, полученных на его основе.

В отсутствие силовых полей (то есть для свободной частицы) уравнение Шрёдингера (5.4) принимает вид:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi. \quad (5.5)$$

Особое значение в квантовой механике имеют состояния, в которых Ψ -функция имеет вид

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r}) e^{-i\omega t}. \quad (5.6)$$

Такие состояния называются *стационарными*. Название обусловлено тем, что в соответствии с (5.6) квадрат модуля функции состояния, и следовательно, и плотность вероятности нахождения частицы в пространстве в таких состояниях не зависит от времени.

Легко убедиться, что функция $\Psi(\vec{r}) e^{-i\omega t}$ может быть решением временного уравнения Шрёдингера (5.4) только при условии, что потенциальная энергия не зависит от времени. Подставляя функцию (5.6), в уравнение (5.4), в котором $U = U(\vec{r})$, получаем уравнение для функции $\Psi(\vec{r})$, называемое *стационарным уравнением Шрёдингера*:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}), \quad (5.7)$$

где $E = \hbar\omega$. Так как уравнение (5.7) является уравнением для собственных значений оператора полной энергии $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(\vec{r})$ (подробное изложение содержится в следующей лекции), величина E есть не что иное как полная энергия частицы. Следовательно, в любом стационарном состоянии полная энергия частицы имеет определенное значение.

Таким образом, на основе уравнения Шрёдингера (5.7) решается проблема нахождения множества стационарных состояний и определения спектра энергии для частицы, находящейся в любом не зависящем от времени силовом поле. Необходимо только на решения этого уравнения некоторые условия, называемые *естественными*, или *стандартными*:

- функция $\Psi(\vec{r})$ должна быть конечной, непрерывной и однозначной функцией координат во всей области определения;
- первые производные функции $\Psi(\vec{r})$ по координатам также должны быть непрерывны.

Уравнение Шрёдингера имеет решения, удовлетворяющие указанным требованиям, лишь при некоторых значениях энергии. Совокупность этих значений составляет *спектр энергии* микрочастицы. Спектр собственных значений может быть дискретным, непрерывным или содержать участки того и другого вида.

Уравнение Шрёдингера является математическим выражением фундаментального свойства микрочастиц – *корпускулярно-волнового дуализма*.

Уравнение Шрёдингера удовлетворяет *принципу соответствия*. Результаты, получаемые на основе этого уравнения, близки к результатам классической теории в предельном случае – когда длины волн де Бройля значительно меньше размеров, существенных в рассматриваемой задаче.

Переход от уравнения Шрёдингера к уравнениям классической механики, описывающей движения частиц по траекториям, подобен переходу от волновой оптики к геометрической. Аналогия между классической механикой и геометрической оптикой (*оптико-механическая аналогия*) сыграла важную роль в установлении уравнения Шрёдингера.

Совокупность независимых физических величин, полностью определяющих состояние системы, называют *полным набором*. Для одной частицы в классической механике полным набором может служить совокупность трёх координат и трёх проекций импульса, а для системы из N частиц – совокупность $3N$ координат и $3N$ проекций импульса.

В квантовой механике это не так – уже потому, что в соответствии с принципом неопределённости при точно определенных координатах значения проекций импульса микрочастицы будут совершенно неопределёнными.

Чтобы полностью определить состояние *микрочастицы* достаточно набора из *трёх* величин. Действительно, для определения волновой функции, полностью описывающей состояние микрочастицы в некоторый момент времени, вполне достаточно задать значения трёх ее координат.

Для системы из N частиц число величин, образующих полный набор, равно $3N$, то есть оно тоже в два раза меньше, чем в классической механике. Как и следовало ожидать, число величин, образующих полный набор в квантовой механике, равно числу независимых одновременно точно измеримых величин, операторы которых коммутируют между собой.

Выбирая в качестве полного набора совокупность одних величин (например, координат), мы делаем невозможным включение в этот набор других величин (в нашем примере – импульсов), операторы которых не коммутируют с операторами исходного набора. Однако эти величины могут составить другой полный набор, который тоже можно использовать для описания системы. Различные подходы в описании микроявлений не исключают, а дополняют друг друга.

[Задачи по теме лекции 5](#)