ГЛАВА III

УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА

§ 17. Уравнение Шредингера

Вид волнового уравнения физической системы определяется ее гамильтонианом, приобретающим в силу этого фундаментальное значение во всем математическом аппарате квантовой механики.

Вид гамильтониана свободной частицы устанавливается уже общими требованиями, связанными с однородностью и изотропией пространства и принципом относительности Галилея. В классической механике эти требования приводят к квадратичной зависимости энергии частицы от ее импульса: $E = p^2/2m$, где постоянная m называется массой частицы (см. I, § 4). В квантовой механике те же требования приводят к такому же соотношению для собственных значений энергии и импульса — одновременно измеримых сохраняющихся (для свободной частицы) величин.

Но для того чтобы соотношение $E = p^2/2m$ имело место для всех собственных значений энергии и импульса, оно должно быть справедливым и для их операторов:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2). \tag{17,1}$$

Подставив сюда (15,2), получим гамильтониан свободно движущейся частицы в виде

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta, \tag{17,2}$$

где $\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ — оператор Лапласа.

Гамильтониан системы невзаимодействующих частиц равен сумме гамильтонианов каждой из них:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_a \frac{\Delta_a}{m_a}, \tag{17,3}$$

где индекс a нумерует частицы; Δ_a — оператор Лапласа, в котором дифференцирование производится по координатам a-й частицы.

В классической (нерелятивистской) механике взаимодействие частиц описывается аддитивным членом в функции Гамильтона —

потенциальной энергией взаимодействия $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots)$, являющейся функцией координат частиц. Прибавлением такой же функции к гамильтониану системы описывается и взаимодействие частиц в квантовой механике[1]):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_a \frac{\Delta_a}{m_a} + U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots); \tag{17,4}$$

первый член можно рассматривать как оператор кинетической энергии, а второй — как оператор потенциальной энергии. В частности, гамильтониан для одной частицы, находящейся во внешнем поле,

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(x, y, z) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(x, y, z), \tag{17,5}$$

где $U(x, y, z)$ — потенциальная энергия частицы во внешнем поле.

Подстановка выражений (17,2)—(17,5) в общее уравнение (8,1) дает волновые уравнения для соответствующих систем. Выпишем здесь волновое уравнение для частицы во внешнем поле

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + U(x, y, z)\Psi. \tag{17,6}$$

Уравнение же (10,2), определяющее стационарные состояния, принимает вид

$$\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + [E - U(x, y, z)]\psi = 0. \tag{17,7}$$

Уравнения (17,6), (17,7) были установлены *Шредингером* в 1926 г. и называются *уравнениями Шредингера*.

Для свободной частицы уравнение (17,7) имеет вид

$$\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + E\psi = 0. \tag{17,8}$$

Это уравнение имеет конечные во всем пространстве решения при любом положительном значении энергии E. Для состояний с определенными направлениями движения этими решениями являются собственные функции оператора импульса, причем $E = p^2/2m$. Полные (зависящие от времени) волновые функции таких стационарных состояний имеют вид

$$\Psi = \mathrm{const}\cdot e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - \mathbf{pr})}. \tag{17,9}$$

[1]) Это утверждение не является, конечно, логическим следствием основных принципов квантовой механики и должно рассматриваться как следствие опытных данных.

Каждая такая функция — *плоская волна* — описывает состояние, в котором частица обладает определенными энергией E и импульсом $\mathbf{p}$. Частота этой волны равна $E/\hbar$, а ее волновой вектор $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$; соответствующую длину волны $\lambda = 2\pi\hbar/p$ называют *дебройлевской длиной волны частицы* [1]).

Энергетический спектр свободно движущейся частицы оказывается, таким образом, непрерывным, простираясь от нуля до $+\infty$. Каждое из этих собственных значений (за исключением только значения $E = 0$) вырождено, причем вырождение — бесконечной кратности. Действительно, каждому отличному от нуля значению E соответствует бесконечное множество собственных функций (17,9), отличающихся направлениями вектора $\mathbf{p}$ при одинаковой его абсолютной величине.

Проследим, каким образом происходит в уравнении Шредингера предельный переход к классической механике, рассматривая для простоты всего одну частицу во внешнем поле. Подставив в уравнение Шредингера (17,6) предельное выражение (6,1) волновой функции $\Psi = ae^{iS/\hbar}$, получим, произведя дифференцирования,

$$a\frac{\partial S}{\partial t} - i\hbar\frac{\partial a}{\partial t} + \frac{a}{2m}(\nabla S)^2 - \frac{i\hbar}{2m}a\Delta S - \frac{i\hbar}{m}\nabla S\nabla a - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta a + Ua = 0.$$

В этом уравнении имеются чисто вещественные и чисто мнимые члены (напомним, что S и a вещественны); приравнивая те и другие в отдельности нулю, получим два уравнения:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m}(\nabla S)^2 + U - \frac{\hbar^2}{2ma}\Delta a = 0,$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} + \frac{a}{2m}\Delta S + \frac{1}{m}\nabla S\nabla a = 0.$$

Пренебрегая в первом из этих уравнений членом, содержащим $\hbar^2$, получим

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m}(\nabla S)^2 + U = 0, \qquad (17,10)$$

т. е., как и следовало, классическое уравнение Гамильтона — Якоби для действия S частицы. Мы видим, кстати, что при $\hbar \to 0$ классическая механика справедлива с точностью до величин первого (а не нулевого) порядка по $\hbar$ включительно.

Второе из полученных уравнений после умножения на $2a$ может быть переписано в виде

$$\frac{\partial a^2}{\partial t} + \operatorname{div}\left(a^2\frac{\nabla S}{m}\right) = 0. \qquad (17,11)$$

---

[1]) Понятие о волне, связанной с частицей, было впервые введено *де Бройлем* (*L. de Broglie*) в 1924 г.

Это уравнение имеет наглядный физический смысл: a^2 есть плотность вероятности нахождения частицы в том или ином месте пространства ($|\Psi|^2 = a^2$); $\nabla S/m = \mathbf{p}/m$ есть классическая скорость $\mathbf{v}$ частицы. Поэтому уравнение (17,11) есть не что иное, как уравнение непрерывности, показывающее, что плотность вероятности «перемещается» по законам классической механики с классической скоростью $\mathbf{v}$ в каждой точке.

Задача

Найти закон преобразования волновой функции при преобразовании Галилея.

Решение. Произведем преобразование над волновой функцией свободного движения частицы (плоской волной). Поскольку всякая функция Ψ может быть разложена по плоским волнам, то тем самым будет найден закон преобразования и для произвольной волновой функции.

Плоские волны в системах отсчета K и K' (K' движется относительно K со скоростью $\mathbf{V}$):

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \mathrm{const}\cdot e^{i(\mathbf{pr}-Et)/\hbar}, \quad \Psi'(\mathbf{r}', t) = \mathrm{const}\cdot e^{i(\mathbf{p}'\mathbf{r}'-E't)/\hbar},$$

причем $\mathbf{r} = \mathbf{r}' + \mathbf{V}t$, а импульсы и энергии частицы в обеих системах связаны друг с другом формулами

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}' + m\mathbf{V}, \quad E = E' + \mathbf{V}\mathbf{p}' + \frac{mV^2}{2}$$

(см. I, § 8). Подставив эти выражения в Ψ, получим

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi'(\mathbf{r}', t)\exp\left[\frac{i}{\hbar}\left(m\mathbf{V}\mathbf{r}' + \frac{mV^2}{2}t\right)\right] =$$
$$= \Psi'(\mathbf{r} - \mathbf{V}t, t)\exp\left[\frac{i}{\hbar}\left(m\mathbf{V}\mathbf{r} - \frac{mV^2}{2}t\right)\right]. \quad (1)$$

В таком виде эта формула уже не содержит величин, характеризующих свободное движение частицы, и устанавливает искомый общий закон преобразования волновой функции произвольного состояния частицы. Для системы частиц в показателе экспоненты в (1) должна стоять сумма по частицам.

§ 18. Основные свойства уравнения Шредингера

Условия, которым должны удовлетворять решения уравнения Шредингера, имеют весьма общий характер. Прежде всего волновая функция должна быть однозначной и непрерывной во всем пространстве. Требование непрерывности сохраняется и в тех случаях, когда само поле $U(x, y, z)$ имеет поверхности разрыва. На такой поверхности должны оставаться непрерывными как волновая функция, так и ее производные. Непрерывность последних, однако, не имеет места, если за некоторой поверхностью потенциальная энергия U обращается в бесконечность. В область пространства, где $U = \infty$, частица вообще не может проникнуть, т. е. в этой области должно быть везде $\psi = 0$. Непрерывность ψ требует, чтобы на границе этой области ψ обращалось в нуль;