Если движение происходит в ограниченной области пространства, то на границе этой области должно быть $\psi = 0$ (см. § 18). Для определения уровней энергии нужно найти из вариационного принципа минимум интеграла (20,2) при этом граничном условии. Теорема об отсутствии узлов у волновой функции нормального состояния гласит здесь, что ψ_0 не обращается в нуль нигде внутри указанной области.

Отметим, что при увеличении размеров области движения все уровни энергии E_n уменьшаются; это следует непосредственно из того, что возрастание области увеличивает круг конкурирующих функций, осуществляющих минимум интеграла, в результате чего минимальное значение интеграла может только уменьшиться.

Выражение

$$\int \psi \hat{H} \psi \, dq = \int \left[-\sum_a \frac{\hbar^2}{2m_a} \psi \Delta_a \psi + U\psi^2 \right] dq$$

для состояний дискретного спектра системы частиц может быть преобразовано к другому виду, более удобному для фактического варьирования. В первом члене подынтегрального выражения пишем

$$\psi \Delta_a \psi = \operatorname{div}_a (\psi \nabla_a \psi) - (\nabla_a \psi)^2.$$

Интеграл от $\operatorname{div}_a (\psi \nabla_a \psi)$ по dV_a преобразуется в интеграл по бесконечно удаленной замкнутой поверхности, и поскольку на бесконечности волновые функции состояний дискретного спектра обращаются в нуль достаточно быстро, то этот интеграл исчезает. Таким образом,

$$\int \psi \hat{H} \psi \, dq = \int \left[\sum_a \frac{\hbar^2}{2m_a} (\nabla_a \psi)^2 + U\psi^2 \right] dq. \tag{20,5}$$

§ 21. Общие свойства одномерного движения

Если потенциальная энергия частицы зависит только от одной координаты x, то волновую функцию можно искать в виде произведения функции от y, z на функцию только от x. Из них первая определяется уравнением Шредингера свободного движения, а вторая — одномерным уравнением Шредингера

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(x)] \psi = 0. \tag{21,1}$$

К таким же одномерным уравнениям приводится, очевидно, задача о движении в поле с потенциальной энергией $U(x, y, z) = U_1(x) + U_2(y) + U_3(z)$, разбивающейся на сумму функций, каждая из которых зависит только от одной из координат. В § 22—24 мы рассмотрим ряд конкретных примеров такого «одномерного» движения. Здесь же мы предварительно выясним некоторые общие его свойства.

Прежде всего покажем, что в одномерной задаче все энергетические уровни дискретного спектра не вырождены. Для доказательства предположим противное, и пусть ψ_1 и ψ_2 — две различные собственные функции, соответствующие одному и тому же значению энергии. Поскольку обе они удовлетворяют одному и тому же уравнению (21,1), то имеем

$$\frac{\psi_1''}{\psi_1} = \frac{2m}{\hbar^2}(U - E) = \frac{\psi_2''}{\psi_2}$$

или $\psi_1''\psi_2 - \psi_1\psi_2'' = 0$ (штрих означает дифференцирование по x). Интегрируя это соотношение, находим

$$\psi_1'\psi_2 - \psi_1\psi_2' = \mathrm{const}. \tag{21,2}$$

Поскольку на бесконечности $\psi_1 = \psi_2 = 0$, то const должна быть равной нулю, так что

$$\psi_1\psi_2' - \psi_2\psi_1' = 0,$$

или $\psi_1'/\psi_1 = \psi_2'/\psi_2$. Интегрируя еще раз, получим $\psi_1 = \mathrm{const}\cdot\psi_2$, т. е. обе функции по существу совпадают.

Для волновых функций $\psi_n(x)$ дискретного спектра может быть высказана следующая (так называемая *осцилляционная*) теорема: функция $\psi_n(x)$, соответствующая $n+1$-му по величине собственному значению E_n, обращается в нуль (при конечных значениях x) n раз [1]).

Будем считать, что функция $U(x)$ стремится при $x \to \pm\infty$ к конечным пределам (но отнюдь не должна быть монотонной функцией). Предел $U(+\infty)$ примем за начало отсчета энергии (т. е. положим $U(+\infty) = 0$), а $U(-\infty)$ обозначим посредством U_0 и будем считать, что $U_0 > 0$. Дискретный спектр лежит в области таких значений энергии, при которых частица не может уйти на бесконечность; для этого энергия должна быть меньше обоих пределов $U(\pm\infty)$, т. е. должна быть отрицательной:

$$E < 0, \tag{21,3}$$

при этом, конечно, во всяком случае должно быть $E > U_{\min}$, т. е. функция $U(x)$ должна иметь по крайней мере один минимум с $U_{\min} < 0$.

Рассмотрим теперь область положительных значений энергии, меньших чем U_0:

$$0 < E < U_0. \tag{21,4}$$

[1]) Если частица может находиться лишь на ограниченном отрезке оси x, то надо говорить о нулях функции $\psi_n(x)$ внутри этого отрезка.

В этой области спектр будет непрерывным, а движение частицы в соответствующих стационарных состояниях — инфинитным, причем частица уходит в сторону $x = +\infty$. Легко видеть, что все собственные значения энергии в этой части спектра тоже не вырождены. Для этого достаточно заметить, что для приведенного выше (для дискретного спектра) доказательства достаточно, чтобы функции ψ_1, ψ_2 обращались в нуль хотя бы на одной из бесконечностей (в данном случае они обращаются в нуль при $x \to -\infty$).

При достаточно больших положительных значениях x в уравнении Шредингера (21,1) можно пренебречь $U(x)$:

$$\psi'' + \frac{2m}{\hbar^2} E\psi = 0.$$

Это уравнение имеет вещественные решения вида стоячей плоской волны

$$\psi = a \cos(kx + \delta), \tag{21,5}$$

где a, δ — постоянные, а «волновой вектор» $k = p/\hbar = \sqrt{2mE}/\hbar$. Этой формулой определяется асимптотический вид (при $x \to +\infty$) волновых функций невырожденных уровней энергии на участке (21,4) непрерывного спектра. При больших отрицательных значениях x уравнение Шредингера принимает вид

$$\psi'' - \frac{2m}{\hbar^2}(U_0 - E)\psi = 0.$$

Решение, не обращающееся при $x \to -\infty$ в бесконечность, есть

$$\psi = be^{\varkappa x}, \quad \varkappa = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(U_0 - E)}. \tag{21,6}$$

Это есть асимптотический вид волновой функции при $x \to -\infty$. Таким образом, волновая функция экспоненциально затухает в глубь области, где $E < U$.

Наконец, при

$$E > U_0 \tag{21,7}$$

спектр будет непрерывным, а движение — инфинитным в обе стороны. В этой части спектра все уровни двукратно вырождены. Это следует из того, что соответствующие волновые функции определяются уравнением второго порядка (21,1), причем оба независимых решения этого уравнения удовлетворяют должным условиям на бесконечности (между тем как, например, в предыдущем случае одно из решений обращалось при $x \to -\infty$ в бесконечность и потому должно было быть отброшено). Асимптотический вид волновой функции при $x \to +\infty$ есть

$$\psi = a_1 e^{ikx} + a_2 e^{-ikx} \tag{21,8}$$

и аналогично для $x \to -\infty$. Член с e^{ikx} соответствует частице, движущейся вправо, а член с e^{-ikx}— частице, движущейся влево.

Предположим, что функция $U(x)$ — четная $[U(-x) = U(x)]$. Тогда при изменении знака координаты уравнение Шредингера (21,1) не меняется. Отсюда следует, что если $\psi(x)$ есть некоторое решение этого уравнения, то $\psi(-x)$ тоже есть решение, совпадающее с $\psi(x)$ с точностью до постоянного множителя: $\psi(-x) = c\psi(x)$. Меняя знак x еще раз, получим $\psi(x) = c^2\psi(x)$, откуда $c = \pm 1$. Таким образом, при симметричной (относительно точки $x = 0$) потенциальной энергии волновые функции стационарных состояний могут быть либо четными $[\psi(-x) = \psi(x)]$, либо нечетными $[\psi(-x) = -\psi(x)]$[1]. В частности, волновая функция основного состояния четна: действительно, она не может иметь узлов, а нечетная функция во всяком случае обращается в нуль при $x = 0$ $[\psi(0) = -\psi(0) = 0]$.

Для нормировки волновых функций одномерного движения (в непрерывном спектре) существует простой способ, позволяющий определять нормировочный коэффициент непосредственно по асимптотическому выражению волновой функции для больших значений $|x|$.

Рассмотрим волновую функцию движения, инфинитного в одну сторону ($x \to +\infty$). Нормировочный интеграл расходится при $x \to \infty$ (при $x \to -\infty$ функция экспоненциально затухает, так что интеграл быстро сходится). Поэтому при определении нормировочной постоянной можно заменить ψ ее асимптотическим значением (для больших $x > 0$) и производить интегрирование, выбрав в качестве нижнего предела любое конечное значение x, скажем, нуль; это сводится к пренебрежению конечной величиной по сравнению с бесконечно большой. Покажем, что волновая функция, нормированная условием

$$\int \psi_p^* \psi_{p'}\, dx = \delta\left(\frac{p-p'}{2\pi\hbar}\right) = 2\pi\hbar\delta(p-p') \tag{21,9}$$

(p — импульс частицы на бесконечности), должна иметь асимптотический вид (21,5) с коэффициентом $a = 2$:

$$\psi_p \approx 2\cos(kx+\delta) = e^{i(kx+\delta)} + e^{-i(kx+\delta)}. \tag{21,10}$$

Поскольку мы не имеем в виду проверять взаимную ортогональность функций, соответствующих различным p, то при под-

[1]) В этих рассуждениях предполагается, что стационарное состояние не вырождено, т. е. не инфинитно в обе стороны. В противном случае, при изменении знака x две волновые функции, относящиеся к данному уровню энергии, могут преобразовываться друг через друга. Однако в этом случае волновые функции стационарных состояний хотя и не обязательно четны или нечетны, но всегда могут быть сделаны таковыми (путем выбора соответствующих линейных комбинаций исходных функций).

становке функций (21,10) в нормировочный интеграл считаем импульсы p и p' сколь угодно близкими; поэтому можно положить $\delta = \delta'$ (δ является, вообще говоря, функцией p). Далее, в подынтегральном выражении оставляем лишь те члены, которые при $p = p'$ расходятся; другими словами, опускаем члены, содержащие множители $e^{\pm i(k+k')x}$. Таким образом, получаем

$$\int \psi_p^* \psi_{p'}\, dx = \int_0^\infty e^{i(k'-k)x}\, dx + \int_0^\infty e^{-i(k'-k)x}\, dx = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(k'-k)x}\, dx,$$

что в силу (15,7) совпадает с (21,9).

Переход к нормировке на δ-функцию от энергии совершается, согласно (5,14), умножением ψ_p на

$$\left(\frac{d(p/2\pi\hbar)}{dE}\right)^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar v}},$$

где v — скорость частицы на бесконечности. Таким образом,

$$\psi_E = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar v}}\psi_p = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar v}}\left(e^{i(kx+\delta)} + e^{-i(kx+\delta)}\right). \qquad (21,11)$$

заметим, что плотность потока в каждой из двух бегущих волн, на которые разделяется стоячая волна (21,11), равна $1/2\pi\hbar$. Таким образом, можно сформулировать следующее правило для нормировки волновой функции инфинитного в одну сторону движения на δ-функцию от энергии: представив асимптотическое выражение волновой функции в виде суммы двух бегущих противоположные стороны плоских волн, надо выбрать нормивровочный коэффициент таким образом, чтобы плотность потока в волне, бегущей по направлению к началу координат (или в направлении от начала координат), была равна $1/2\pi\hbar$.

Аналогичным образом можно получить такое же правило для нормировки волновых функций движения, инфинитного в обе стороны. Волновая функция будет нормирована на δ-функцию от энергии, если сумма потоков в волнах, бегущих по направлению к началу координат с положительной и отрицательной сторон оси x, равна $1/2\pi\hbar$.

§ 22. Потенциальная яма

В качестве простого примера одномерного движения рассмотрим движение в прямоугольной *потенциальной яме*, т. е. в поле с функцией $U(x)$, изображенной на рис. 1: $U(x) = 0$ при $0 < x < a$, $U(x) = U_0$ при $x < 0$, $x > a$. Заранее очевидно, что при $E < U_0$ спектр будет дискретным, а при $E > U_0$ имеется непрерывный спектр двукратно вырожденных уровней.