ГЛАВА II

УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА

§ 6. Волновое уравнение Шредингера

В § 2 мы установили вид волновой функции, описывающей движение свободной частицы с заданным значением импульса. Эта волновая функция имеет вид плоской волны де Бройля. Мы должны теперь перейти к рассмотрению движения частиц во внешних силовых полях. Для этого необходимо найти волновую функцию, описывающую движение частицы в заданном поле сил. Оказывается возможным установить вид дифференциального уравнения, которому удовлетворяет волновая функция. Из решения этого уравнения может быть найдена сама волновая функция. Заметим прежде всего, что уравнение для волновой функции должно быть линейным. Действительно, функции, удовлетворяющие нелинейному уравнению, не отвечают, очевидно, требованиям принципа суперпозиции. Ясно, далее, что известная уже нам волновая функция, описывающая движение свободной частицы, должна являться решением искомого дифференциального уравнения в частном случае отсутствия поля. Таким образом, искомому уравнению должна удовлетворять как плоская волна де Бройля, так и произвольная суперпозиция плоских волн, и поэтому оно не должно содержать характеристик частицы. Нахождение линейного дифференциального уравнения наименьшего порядка, которому удовлетворяет плоская волна де Бройля

$$\psi(x, t) = Ae^{\frac{i}{\hbar}(pr - Et)}, \tag{6,1}$$

не представляет труда.

Для этого заметим, что

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}E\psi.$$

Кроме того,

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = -\frac{1}{\hbar^2}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)\psi.$$

Учитывая, что для свободной частицы

$$\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2m}=E, \tag{6,2}$$

находим

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

Последнее уравнение принято записывать в виде

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi. \tag{6,3}$$

Найденное линейное дифференциальное уравнение в частных производных носит название уравнения Шредингера. Оно не содержит каких-либо характеристик состояния частиц, например величины ее импульса или энергии. В него входят только масса частицы, а также универсальная постоянная $\hbar$. Уравнению (6,3) удовлетворяет, очевидно, не только волновая функция вида (6,1), представляющая волновую функцию частицы с заданным значением импульса, но и любая суперпозиция подобного рода волновых функций.

Уравнение Шредингера обладает той особенностью, что оно является уравнением первого порядка по времени и содержит множитель i. Последнее означает, что волновая функция должна быть комплексной.

Заметим, что в качестве волновой функции свободной частицы, казалось, можно было бы выбрать функцию, выражаемую вещественным соотношением, например, в виде бегущей волны $\psi=A\cos\frac{1}{\hbar}(\boldsymbol{pr}-Et)$. Однако при этом мы не смогли бы построить уравнение первого порядка по времени, решением которого была бы произвольная суперпозиция таких функций. То обстоятельство, что уравнение Шредингера содержит лишь первую производную от волновой функции по времени, тесно связано с выражением принципа причинности в квантовой механике (см. § 5). Действительно, если бы уравнение Шредингера содержало, например, вторую производную от волновой функции по времени, то для определения волновой функции в произвольный момент времени t было бы недостаточно знания волновой функции в начальный момент времени. Именно, потребовалось бы задать в начальный момент времени также значение и первой производной от волновой функции по времени.

Среди решений уравнения (6,3) имеются решения, гармонически зависящие от времени

$$\psi(x,t)=\psi(x)e^{-\frac{i}{\hbar}Et}. \tag{6,4}$$

Подставляя (6,4) в (6,3), получим уравнение для функции, зависящей только от координат частицы,

$$\Delta\psi(x) + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x) = 0. \tag{6,5}$$

Последнее уравнение определяет функцию $\psi(x)$ для свободной частицы. Проведем обобщение уравнения (6,5) на случай частицы, движущейся в силовом поле. В основу этого обобщения положено следующее допущение: энергия E, фигурирующая в уравнении (6,5), представляет кинетическую энергию частицы. Действительно, при свободном движении кинетическая энергия совпадает с полной. Если при искомом обобщении считать энергию E, фигурирующую в уравнении (6,5), полной энергией, то волновая функция, описывающая движение электронов в силовом поле, не будет зависеть от сил, действующих на частицу. Это было бы, однако, бессмысленным. Таким образом, мы приходим к выводу, что в уравнении (6,5) под E следует понимать кинетическую энергию частицы. Обозначая потенциальную энергию частицы через $U(x)$, а полную — через E, получим

$$\Delta\psi(x) + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U(x))\psi(x) = 0. \tag{6,6}$$

Уравнение (6,6) представляет искомое обобщение волнового уравнения Шредингера на случай частицы, движущейся в произвольном потенциальном поле, не зависящем от времени. При этом (6,6) определяет зависимость волновой функции только от координат. Зависимость от времени по-прежнему определяется соотношением (6,4).

Уравнение (6,6) называется уравнением Шредингера для стационарных состояний. Действительно, плотность вероятности измерения координат частицы, находящейся в состоянии (6,4), не зависит от времени

$$|\psi(x, t)|^2 = |\psi(x, 0)|^2. \tag{6,7}$$

В § 28 будет показано, что вероятности измерения других физических величин в состоянии (6,4) также не зависят от времени.

Заменяя с помощью (6,4) величину $E\psi$ на производную по времени $\frac{\partial\psi}{\partial t}$, приходим к общему волновому уравнению Шредингера

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + U\psi, \tag{6,8}$$

где волновая функция ψ зависит от координат x, y, z, и времени t.

Уравнение (6,8) является основным уравнением квантовой механики.

Волновое уравнение Шредингера (6,8) играет в квантовой механике ту же роль, что уравнение Ньютона в классической механике. Его можно было бы назвать уравнением движения квантовой частицы. Задать закон движения частицы в квантовой механике — это значит определить значение ψ-функции в каждый момент времени и в каждой точке пространства.

Необходимо указать, что проведенные рассуждения не являются выводом уравнения Шредингера в строгом смысле этого слова. Подобно уравнениям Ньютона и Максвелла уравнение Шредингера явилось, с одной стороны, обобщением известных опытных данных, а с другой стороны, было великим научным предвидением.

Мы увидим в дальнейшем, как из уравнения Шредингера вытекает дискретность уровней энергии. Будет ясно также, что уравнение Шредингера удовлетворяет принципу соответствия. Правильность уравнения Шредингера и толкования смысла фигурирующей в нем волновой функции подтверждается огромным опытным материалом современной атомной и ядерной физики. Для получения закона движения частицы — волновой функции $\psi(x, t)$, помимо уравнения Шредингера, должны быть заданы начальные и граничные условия. Поскольку уравнение Шредингера является уравнением первого порядка по времени, необходимо задать начальное значение волновой функции $\psi(x, 0)$.

Система граничных условий в общем случае сводится к требованию однозначности и непрерывности волновой функции и ее первых производных, а также выполнению некоторых условий нормировки. Последние обычно сводятся к условию ограниченности волновой функции по модулю. Совокупность начального условия и условий однозначности, непрерывности и конечности волновой функции и ее первых производных позволяет найти, в принципе, единственное решение уравнения Шредингера — волновую функцию $\psi(x, t)$. Иными словами, если задано начальное значение волновой функции, то из решения уравнения Шредингера можно однозначно определить состояние квантовой системы для любого последующего момента времени $t > 0$. Именно, для $t > 0$ можно найти волновую функцию системы $\psi(x, t)$.

Мы увидим в § 23, что задание $\psi(x, t)$ является характеристикой квантовой частицы в такой же мере полной, как, например, задание траектории частицы в классической механике. Заметим еще, что в некоторых задачах квантовой механики потенциальную энергию удобно аппроксимировать разрывной функцией. В точке разрыва потенциальной энергии волновая функция и ее первые производные должны оставаться непрерывными. Производная от волновой функции испытывает скачок лишь на поверхности бесконечно большого разрыва потенциальной энергии.

Уравнение Шредингера, как и уравнения движения классической механики, допускает «обращение во времени».

Действительно, уравнение (6, 8) не изменяется при преобразовании $t \to -t$ и при переходе к комплексно сопряженной функции ψ^*. Следовательно, обращенный во времени процесс описывается волновой функцией $\psi_{\text{обр}}(x, t)$, причем

$$\psi_{\text{обр}}(x, t) = \psi^*(x, -t). \tag{6,9}$$

Отметим, что при движении в магнитном поле обращение во времени имеет место лишь при изменении направления магнитного поля на обратное (см. § 27). Более подробно вопрос об обращении времени мы рассмотрим в § 98.

§ 7. Плотность потока вероятности

Волновая функция, описывающая движение частицы, вообще говоря, изменяется в пространстве и времени. Однако это изменение не может быть произвольным.

Именно, имеет место некоторый закон сохранения. Для формулировки этого закона рассмотрим интеграл $\int\limits_V |\psi|^2 dV$, представляющий вероятность нахождения частицы в объеме V. Поступая так же, как и при выводе закона сохранения заряда (см. § 5 ч. I), найдем производную от последнего интеграла по времени. Для вычисления $\frac{\partial\psi}{\partial t}$ и $\frac{\partial\psi^*}{\partial t}$ воспользуемся уравнением Шредингера (6,8) и уравнением, сопряженным ему.

Тогда получим

$$\frac{\partial}{\partial t}\int \psi\psi^*\, dV = \int\left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\psi^* + \psi\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\right) dV = \frac{\hbar}{2mi}\int(\psi\,\Delta\psi^* - \psi^*\,\Delta\psi)\, dV =$$
$$= \frac{\hbar}{2mi}\int \operatorname{div}(\psi\,\nabla\psi^* - \psi^*\,\nabla\psi)\, dV. \tag{7,1}$$

Воспользовавшись теоремой Гаусса — Остроградского, имеем

$$\int\limits_V \operatorname{div}(\psi\,\nabla\psi^* - \psi^*\,\nabla\psi)\, dV = \oint\limits_S (\psi\,\nabla\psi^* - \psi^*\,\nabla\psi)\, d\boldsymbol{S},$$

где поверхность S охватывает объем V. Поэтому

$$\frac{\partial}{\partial t}\int\limits_V |\psi|^2 dV = \frac{\hbar}{2mi}\oint\limits_S (\psi\,\nabla\psi^* - \psi^*\,\nabla\psi)\, d\boldsymbol{S}. \tag{7,2}$$