Постоянная C определяется из условия нормировки. Интеграл от квадрата модуля волновой функции (13,7) по всему пространству, конечно, расходится, что соответствует инфинитному движению. Правила нормировки в подобных случаях мы обсудим в § 18.

§ 14. Уравнение Шредингера для системы частиц

В предыдущих параграфах мы рассмотрели законы движения одной частицы во внешнем поле. Однако круг рассмотренных задач был весьма ограничен. В самом деле, уже простейшая система — атом водорода — представляет собой, строго говоря, систему из двух частиц. Тем более это относится к таким системам, как многоэлектронные атомы, молекулы, ядра атомов, твердое тело и т. д. Обобщая результаты, полученные в § 6, сформулируем основное уравнение квантовой механики — уравнение Шредингера для системы N частиц. Оно имеет вид:

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=\sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m_i}\right)\Delta_i\psi+\sum_{i=1}^{N}U_i(\boldsymbol{r}_i)\psi+U_{\text{вз}}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\ldots,\boldsymbol{r}_N)\psi. \quad (14,1)$$

Здесь лапласиан Δ_i

$$\Delta_i=\frac{\partial^2}{\partial x_i^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_i^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

действует на координаты i-й частицы. $U_i(\boldsymbol{r}_i)$ — потенциальная энергия i-й частицы во внешнем поле. $U_{\text{вз}}$ — потенциальная энергия взаимодействия частиц между собой, m_i — масса i-й частицы. Суммирование проводится по всем частицам системы. Волновая функция, описывающая систему частиц, в соответствии с § 2 зависит от координат всех частиц и времени $\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\ldots,\boldsymbol{r}_N,t)$.

Уравнение Шредингера для стационарных состояний имеет вид

$$\sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m_i}\right)\Delta_i\psi+\sum_{i=1}^{N}U_i(\boldsymbol{r}_i)\psi+U_{\text{вз}}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\ldots,\boldsymbol{r}_N)\psi=E\psi. \quad (14,2)$$

В качестве простейшего примера интегрирования уравнения (14,2) рассмотрим систему невзаимодействующих друг с другом частиц, т. е. будем предполагать, что энергия взаимодействия равна нулю $U_{\text{вз}}=0$. В этом случае уравнение Шредингера можно переписать в виде

$$\sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m_i}\Delta_i+U_i(\boldsymbol{r}_i)\right)\psi=E\psi, \quad (14,3)$$

где члены в каждой скобке зависят только от координат соответствующей частицы. Будем искать волновую функцию ψ в виде произведения функций, зависящих от координат отдельных частиц,

$$\psi = \psi_1(\boldsymbol{r}_1)\,\psi_2(\boldsymbol{r}_2)\,\ldots\,\psi_N(\boldsymbol{r}_N). \tag{14,4}$$

После подстановки в уравнение Шредингера получаем

$$\sum_{i=1}^{N} \psi_1(\boldsymbol{r}_1)\,\ldots\,\psi_{i-1}(\boldsymbol{r}_{i-1})\,\psi_{i+1}(\boldsymbol{r}_{i+1})\,\ldots$$
$$\ldots\,\psi_N(\boldsymbol{r}_N)\left(-\frac{\hbar^2}{2m_i}\Delta_i + U_i(\boldsymbol{r}_i)\right)\psi_i(\boldsymbol{r}_i) = E\psi.$$

Разделив правую и левую части на функцию ψ, найдем

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{\psi_i(\boldsymbol{r}_i)}\left(-\frac{\hbar^2}{2m_i}\Delta_i + U_i(\boldsymbol{r}_i)\right)\psi_i(\boldsymbol{r}_i) = E.$$

В правой части уравнения стоит постоянная величина. Левая часть составлена из суммы членов, каждый из которых есть функция своей независимой переменной. Для того чтобы равенство имело место при всех значениях независимых переменных, необходимо, чтобы выполнялись условия

$$-\frac{\hbar^2}{2m_i}\Delta_i\psi_i(\boldsymbol{r}_i) + U_i(\boldsymbol{r}_i)\,\psi_i(\boldsymbol{r}_i) = E_i\psi_i(\boldsymbol{r}_i), \qquad \sum_{i=1}^{N} E_i = E,$$

где E_i — постоянные величины, которые, как легко видеть, представляют энергии отдельных частиц.

Таким образом, если левая часть уравнения Шредингера может быть представлена в виде суммы (14,3), то волновая функция системы распадается на произведение волновых функций, а энергия системы является суммой энергий отдельных частиц.

Полученные результаты имеют простой физический смысл. Мы предполагали, что энергия взаимодействия между частицами равна нулю. Естественно поэтому, что полная энергия всей системы складывается из суммы энергий отдельных частиц, движение же каждой частицы происходит независимо от движения других частиц. Вероятность обнаружения координат частиц записывается в виде

$$dW(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{r}_N) = |\psi_1(\boldsymbol{r}_1)|^2\,|\psi_2(\boldsymbol{r}_1)|^2\,\ldots\,|\psi_N(\boldsymbol{r}_N)|^2\,dV_1\,\ldots\,dV_N.$$

Последний результат находится в полном согласии с теоремой умножения вероятностей независимых событий.

Рассмотрим далее более подробно систему из двух частиц с массами m_1 и m_2. Будем предполагать, что потенциальная энергия взаимодействия зависит только от расстояния между частицами, а внешнее поле отсутствует. Уравнение Шредингера для стационарных состояний в этом случае имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1}\Delta_1\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) - \frac{\hbar^2}{2m_2}\Delta_2\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) + \\ + U(|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|)\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = E\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2). \quad (14,5)$$

Преобразуем это уравнение, введя новые координаты $\boldsymbol{R}$ и $\boldsymbol{r}$, определяемые соотношением

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{R} &= \frac{m_1\boldsymbol{r}_1 + m_2\boldsymbol{r}_2}{m_1 + m_2}, \\ \boldsymbol{r} &= \boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2. \end{aligned}\right\} \quad (14,6)$$

Заметим, что новые переменные совершенно аналогичны координатам центра тяжести и относительного движения в классической механике. В результате несложных, но несколько длинных преобразований уравнение Шредингера преобразуется к виду

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_R\psi - \frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_r\psi + U(r)\psi = E\psi. \quad (14,7)$$

Здесь M и μ — полная и приведенная массы системы

$$\left.\begin{aligned} M &= m_1 + m_2, \\ \mu &= \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \end{aligned}\right\} \quad (14,8)$$

Мы видим, что левая часть уравнения Шредингера опять распадается на сумму двух слагаемых и имеет вид, аналогичный уравнению (14,3). В этом случае решение уравнения Шредингера можно представить в виде

$$\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \varphi(\boldsymbol{R})\psi_0(\boldsymbol{r}). \quad (14,9)$$

Подставляя (14,9) в (14,7) и повторяя преобразования, проведенные ранее, получаем

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_R\varphi = E_R\varphi, \quad (14,10)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_r\psi_0 + U(\boldsymbol{r})\psi_0 = E_r\psi_0, \quad (14,11)$$

$$E_R + E_r = E. \quad (14,12)$$

Уравнение (14,10) является уравнением Шредингера для свободной частицы с массой M. Его решением служит функция

$$\varphi(\boldsymbol{R}) = Ae^{\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{P}\boldsymbol{R}}, \quad (14,13)$$

где через $\boldsymbol{P}$ обозначен полный импульс системы.

Величина E_R равна

$$E_R = \frac{\mathbf{P}^2}{2M}$$

и является кинетической энергией движения системы как целого.

Таким образом, в соответствии с (14,9) и (14,13) решение уравнения Шредингера может быть представлено в виде

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = Ae^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{PR}}\psi_0(\mathbf{r}). \qquad (14,14)$$

Из полученных формул видно, что центр тяжести системы движется в пространстве как свободная частица, а относительное движение частиц совершается независимо от движения центра тяжести и описывается функцией ψ_0, удовлетворяющей уравнению (14,11). Полная энергия системы складывается из энергий относительного движения и движения центра тяжести. Мы видим, следовательно, что в квантовой механике, как и в классической физике, задача движения двух частиц, потенциальная энергия взаимодействия U которых зависит только от расстояния между ними $U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$, сводится к задаче движения одной частицы с приведенной массой μ во внешнем поле U.