

Раздел II. УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА

§ 9. Закон сохранения числа частиц вещества

Все, что было сказано ранее, выясняет и подчеркивает замечательное подобие свойств света и вещества. Следует, однако, отметить одно очень важное различие. Даже в простейших ситуациях число присутствующих фотонов может изменяться во времени благодаря процессам испускания и поглощения. Напротив, число электронов и вообще число элементарных частиц вещества остается постоянным. На это указывают многие факты атомной физики, да и сами успехи квантовой механики систем частиц подтверждают справедливость этого важного закона сохранения. На самом деле *мы не имеем здесь абсолютного закона сохранения*, и различие между веществом и светом в этом пункте не столь очевидно, как это может показаться. С момента открытия (Андерсон, 1932 г.) позитрона — частицы той же массы, что и электрон, но противоположного заряда — стало известно, что в некоторых обстоятельствах возможно образование электрон-позитронных пар (испускание вещества), с другой стороны электрон и позитрон при столкновении могут аннигилировать (поглощение вещества), освобождая энергию в виде излучения. Согласно закону эквивалентности массы и энергии, энергия, необходимая для порождения пары электрон — позитрон, по меньшей мере равна $2mc^2$ (≈ 1 Мэв). Другой пример испускания электронов (или позитронов) дает β -распад атомных ядер. Но если ограничиться явлениями атомной физики, то позитроны отсутствуют, ядра устойчивы, а все передачи энергии по величине ниже порога образования электрон-позитронных пар; в этой ситуации закон сохранения числа частиц строго соблюдается. В дальнейшем мы будем рассматривать только этот случай.

Закон сохранения числа частиц существенно упрощает построение и истолкование квантовой теории вещества. Различные квантовые системы, изучаемые нами, обычно состоят из данного числа частиц вещества. Простейшая система включает только одну частицу (например, электрон во внешнем поле); ассоциированная волна $\Psi(\mathbf{r}; t)$ в каждый момент времени есть функция координат, характеризующих положение этой частицы в пространстве. Атом водорода есть система из двух частиц (электрона и протона), находящихся во взаимодействии; соответствующая волна $\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_p; t)$ зависит от положений \mathbf{r}_e и \mathbf{r}_p этих двух частиц. Сложный атом состоит из ядра с зарядом Ze в точке \mathbf{R} и Z электронов в точках $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_Z$; ассоциированная волна выражается некоторой функцией $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_Z; t)$. Сходным образом определяются волновые функции более сложных систем.

§ 10. Необходимость волнового уравнения и условия, которым оно должно удовлетворять

Мы видели, что интенсивность ассоциированной волны в данной точке в данный момент времени дает вероятность найти частицу в этой точке в этот момент времени. В квантовой механике мы постулируем, что волновая функция Ψ квантовой системы полностью определяет динамическое состояние системы, т. е. что все предсказания, которые могут быть сделаны относительно различных динамических свойств системы в данный момент времени t , следуют из значения функции Ψ в этот момент времени t . Основная задача теории может быть сформулирована так: зная волновую функцию в начальный момент времени t_0 определить ее значения в последующие моменты времени. Для этого необходимо знать уравнение распространения волны Ψ .

Вполне очевидно, что искомое уравнение не может быть получено путем какого-либо дедуктивного рассуждения. Как всякое уравнение математической физики оно должно быть постулировано; единственным оправданием того или иного выбора служит сравнение теоретических предсказаний, получаемых с помощью уравнения, с результатами эксперимента. Тем не менее выбор уравнения лимитируется *a priori* некоторыми условиями, вытекающими из требований, налагаемых на функцию Ψ :

А) Уравнение должно быть *линейным и однородным*; тогда волна удовлетворяет принципу суперпозиции, характерному для волновых процессов в общем случае. Именно, если Ψ_1 и Ψ_2 являются решениями уравнения, то и всякая линейная комбинация $\lambda_1\Psi_1 + \lambda_2\Psi_2$ этих функций есть решение того же уравнения.

Б) Уравнение должно быть дифференциальным уравнением *первого порядка относительно времени*; именно в этом случае знание Ψ в данный начальный момент времени оказывается достаточным для определения последующей эволюции Ψ , согласно гипотезе о том, что динамическое состояние физической системы полностью определяется заданием Ψ .

С другой стороны, предсказания теории должны совпадать с предсказаниями классической механики в области справедливости последней. Другими словами, уравнение должно приводить к тем же законам движения волновых пакетов, что и теория де Бройля в приближении геометрической оптики. Это значит, что искомое уравнение должно обладать формальным сходством с некоторыми уравнениями классической механики (*принцип соответствия*).

Следуя этим указаниям, мы довольно просто придем к уравнению Шредингера. Но прежде нам следует ввести одно математическое понятие, которое окажется чрезвычайно полезным в дальнейшем: понятие оператора.

§ 11. Понятие оператора

Рассмотрим функцию $\partial\Psi/\partial t$, т. е. производную по времени от Ψ ; можно сказать, что оператор $\partial/\partial t$, действуя на функцию Ψ , дает функцию $\partial\Psi/\partial t$. В общем случае, если некоторая операция позволяет сопоставить каждой функции Ψ в некотором функциональном пространстве одну и только одну вполне определенную функцию Ψ' в том же пространстве, то говорят, что Ψ' есть функция, получаемая в результате действия некоторого оператора A из этого пространства на функцию Ψ , и записывают это так:

$$\Psi' = A\Psi.$$

Оператор A является *линейным*, если его действие на функцию $\lambda_1\Psi_1 + \lambda_2\Psi_2$, т. е. на линейную комбинацию Ψ_1 и Ψ_2 с постоянными (комплексными) коэффициентами (Ψ_1 и Ψ_2 принадлежат одному пространству), выражается формулой

$$A(\lambda_1\Psi_1 + \lambda_2\Psi_2) = \lambda_1(A\Psi_1) + \lambda_2(A\Psi_2).$$

Среди операторов, способных действовать на волновые функции $\Psi \equiv \Psi(\mathbf{r}; t) \equiv \Psi(x, y, z; t)$, ассоциированные с частицей, можно выделить два особенно важных типа линейных операторов:

- 1° дифференциальные операторы $\partial/\partial x$, $\partial/\partial y$, $\partial/\partial z$, $\partial/\partial t$ и
- 2° операторы вида $f(\mathbf{r}, t)$, действие которых состоит в умножении функции Ψ на функцию $f(\mathbf{r}, t)$.

Исходя из некоторых линейных операторов, можно получать другие линейные операторы с помощью следующих алгебраических операций:

- а) умножения оператора A на постоянную c

$$(cA)\Psi \equiv c(A\Psi);$$

- б) составления суммы $S = A + B$ двух операторов

$$S\Psi \equiv A\Psi + B\Psi;$$

- в) получения произведения $P = AB$, где оператор B умножается на оператор A

$$P\Psi \equiv AB\Psi \equiv A(B\Psi).$$

Отметим, что, в отличие от суммы, *произведение двух операторов не коммутативно*. В этом состоит очень важное различие

между алгеброй линейных операторов и алгеброй чисел. Произведение AB не обязательно тождественно произведению BA ; в первом случае оператор B первым действует на функцию Ψ , затем оператор A действует на функцию $(B\Psi)$ и дает окончательный результат; во втором случае операторы A и B переставлены между собой. Разность $AB - BA$ двух произведений называется *коммутатором* операторов A и B ; коммутатор обозначается символом

$$[A, B] \equiv AB - BA. \quad (8)$$

Если указанная разность равна нулю, говорят, что операторы коммутируют

$$AB = BA.$$

В качестве примера некоммутирующих операторов укажем оператор $f(x)$, т. е. оператор умножения на заданную функцию $f(x)$, и оператор дифференцирования $\partial/\partial x$. Действительно, какой бы ни была функция Ψ :

$$\frac{\partial}{\partial x} f(x) \Psi = \frac{\partial}{\partial x} (f\Psi) = \frac{\partial f}{\partial x} \Psi + f \frac{\partial \Psi}{\partial x} = \left(\frac{\partial f}{\partial x} + f \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi.$$

Иначе говоря,

$$\left[\frac{\partial}{\partial x}, f(x) \right] = \frac{\partial f}{\partial x} \quad (9)$$

и, в частности,

$$\left[\frac{\partial}{\partial x}, x \right] = 1. \quad (10)$$

Напротив, все операторы дифференцирования $\partial/\partial x$, $\partial/\partial y$, $\partial/\partial z$, $\partial/\partial t$ коммутируют между собой.

Типичным примером линейного оператора, полученного путем умножения и суммирования линейных операторов, является оператор Лапласа

$$\Delta \equiv \text{div grad} \equiv \nabla \nabla \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2},$$

который можно рассматривать как скалярное произведение самого на себя векторного оператора градиента $\nabla = (\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)$.

§ 12. Волновое уравнение для свободной частицы

Теория волн вещества позволяет без затруднений написать волновое уравнение для свободной частицы в нерелятивистском приближении. Действительно, волна $\Psi(\mathbf{r}; t)$ может быть представлена как суперпозиция

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \int F(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p}\mathbf{r} - Et)/\hbar} d\mathbf{p} \quad (11)$$

плоских монохроматических волн $\exp [i(\mathbf{p}r - Et)/\hbar]$, причем частота E/\hbar связана с волновым вектором \mathbf{p}/\hbar соотношением, связывающим энергию и импульс частицы

$$E = \frac{p^2}{2m}. \quad (12)$$

Образуя частные производные от обеих частей равенства (11) (здесь мы не обсуждаем математических вопросов сходимости соответствующих интегралов), получим последовательно:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \int EF(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p}r - Et)/\hbar} d\mathbf{p}, \quad (13)$$

$$\frac{\hbar}{i} \nabla \Psi(\mathbf{r}, t) = \int \mathbf{p}F(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p}r - Et)/\hbar} d\mathbf{p}, \quad (14)$$

$$-\hbar^2 \Delta \Psi(\mathbf{r}, t) = \int p^2 F(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p}r - Et)/\hbar} d\mathbf{p}. \quad (15)$$

Согласно соотношению (12) подынтегральные выражения в уравнениях (13) и (15) пропорциональны друг другу, то же можно сказать и о самих интегралах. Поэтому

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (16)$$

Это и есть уравнение Шредингера для свободной частицы; оно удовлетворяет условиям А) и Б), см. § 10; из самого вывода следует, что уравнение удовлетворяет требованиям принципа соответствия. Имеет место формальная аналогия с классической механикой: уравнение (16) представляет собой как бы квантовый аналог классического уравнения (12). При этом энергия и импульс на квантовом языке представляются дифференциальными операторами, действующими на волновую функцию согласно правилам соответствия

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad \mathbf{p} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \nabla. \quad (17)$$

Таким образом, величина $p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$ представляется оператором

$$-\hbar^2 \Delta \equiv \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right).$$

Подобно соотношению (12) уравнение (16) не удовлетворяет, естественно, принципу относительности. В то же время теория де Бройля сама по себе не имеет подобного ограничения. Чтобы получить релятивистское уравнение для свободной частицы, разумно следовать той же схеме рассуждений, что и выше, но заменить уравнение (12) его релятивистским аналогом. Правильное соотношение $E = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$ не подходит по причине

наличия квадратного корня. Чтобы обойти эту трудность, можно использовать соотношение

$$E^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4, \quad (18)$$

откуда получается уравнение

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi = -\hbar^2 c^2 \Delta \Psi + m^2 c^4 \Psi,$$

которое можно записать в виде

$$\left(\square + \left(\frac{mc}{\hbar} \right)^2 \right) \Psi(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (19)$$

с помощью оператора Даламбера $\square \equiv \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \Delta$. Между уравнениями (18) и (19) существует то же формальное соответствие, что и между уравнениями (12) и (16).

Уравнение (19), известное как *уравнение Клейна — Гордона*, играет важную роль в релятивистской квантовой теории. Поскольку это уравнение не удовлетворяет критерию Б), оно не может рассматриваться как волновое уравнение без соответствующего изменения интерпретации функции Ψ . Вообще говоря, само утверждение, что волновая функция может представлять динамическое состояние одной и только одной частицы, имеет смысл только в нерелятивистском пределе, когда справедлив закон сохранения числа частиц. Поэтому в дальнейшем мы будем изучать именно нерелятивистское волновое уравнение.

§ 13. Частица в области действия скалярного потенциала

Чтобы образовать волновое уравнение частицы при наличии потенциала $V(\mathbf{r})$, начнем с «приближения геометрической оптики» и попробуем написать уравнение распространения для волнового пакета $\Psi(\mathbf{r}, t)$, следующее из теории де Бройля.

Центр пакета перемещается как классическая частица, положение, импульс и энергию которой мы обозначим соответственно как $\mathbf{r}_{\text{кл}}$, $\mathbf{p}_{\text{кл}}$ и $E_{\text{кл}}$. Эти величины связаны соотношением

$$E_{\text{кл}} = H(\mathbf{r}_{\text{кл}}, \mathbf{p}_{\text{кл}}) \equiv \frac{p_{\text{кл}}^2}{2m} + V(\mathbf{r}_{\text{кл}}), \quad (20)$$

где $H(\mathbf{r}_{\text{кл}}, \mathbf{p}_{\text{кл}})$ есть классическая функция Гамильтона. Предположим, что $V(\mathbf{r})$ явно от времени не зависит (консервативная система), хотя это требование не является существенно необходимым в наших рассуждениях. Следовательно, $E_{\text{кл}}$ есть интеграл движения, а $\mathbf{r}_{\text{кл}}$ и $\mathbf{p}_{\text{кл}}$ являются вполне определенными функциями времени. В условиях нашего приближения $V(\mathbf{r})$

остается практически постоянным на расстояниях порядка размеров области протяженности волнового пакета; поэтому

$$V(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}, t) \approx V(\mathbf{r}_{\text{кл}})\Psi(\mathbf{r}, t). \quad (21)$$

С другой стороны, если ограничиваться малыми интервалами времени, когда относительные изменения $p_{\text{кл}}$ пренебрежимо малы, то можно рассматривать $\Psi(\mathbf{r}, t)$ как суперпозицию плоских монохроматических волн типа (11), причем частоты близки к $E_{\text{кл}}/\hbar$, а волновые векторы близки к $p_{\text{кл}}/\hbar$. Поэтому можно считать, что

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) &\approx E_{\text{кл}} \Psi(\mathbf{r}, t), \\ \frac{\hbar}{i} \nabla \Psi(\mathbf{r}, t) &\approx p_{\text{кл}}(t) \Psi(\mathbf{r}, t), \end{aligned} \quad (22)$$

а взяв дивергенцию от последнего выражения, получаем

$$-\hbar^2 \Delta \Psi(\mathbf{r}, t) \approx p_{\text{кл}}^2 \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (23)$$

Комбинируя соотношения (21), (22) и (23) так, чтобы удовлетворить соотношению (20), находим

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi - V\Psi \approx \left(E_{\text{кл}} - \frac{p_{\text{кл}}^2}{2m} - V(\mathbf{r}_{\text{кл}}) \right) \Psi \approx 0.$$

Волновой пакет $\Psi(\mathbf{r}, t)$ удовлетворяет, по крайней мере приближенно, волновому уравнению искомого типа. Мы приходим к естественному выводу, что это уравнение можно принять как уравнение волны частицы при наличии потенциала. Постулируем, что в самом общем случае, даже когда не выполняются условия приближения «геометрической оптики», волна Ψ удовлетворяет уравнению

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right) \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (24)$$

Это — уравнение Шредингера для частицы, находящейся в области действия потенциала $V(\mathbf{r})$.

§ 14. Заряженная частица в электромагнитном поле

Предшествующие рассуждения могут быть повторены в более сложных ситуациях, когда, например, потенциал V явно зависит от времени или когда частица с зарядом e движется в электромагнитном поле, описываемом векторным $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ и скалярным $\phi(\mathbf{r}, t)$ потенциалами. В последнем случае классическое соотношение (20) следует заменить (см. задачу I. 4) на

$$E = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right)^2 + e\phi(\mathbf{r}, t). \quad (25)$$

остается практически постоянным на расстояниях порядка размеров области протяженности волнового пакета; поэтому

$$V(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}, t) \approx V(\mathbf{r}_{\text{кл}})\Psi(\mathbf{r}, t). \quad (21)$$

С другой стороны, если ограничиваться малыми интервалами времени, когда относительные изменения $p_{\text{кл}}$ пренебрежимо малы, то можно рассматривать $\Psi(\mathbf{r}, t)$ как суперпозицию плоских монохроматических волн типа (11), причем частоты близки к $E_{\text{кл}}/\hbar$, а волновые векторы близки к $p_{\text{кл}}/\hbar$. Поэтому можно считать, что

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) &\approx E_{\text{кл}} \Psi(\mathbf{r}, t), \\ \frac{\hbar}{i} \nabla \Psi(\mathbf{r}, t) &\approx p_{\text{кл}}(t) \Psi(\mathbf{r}, t), \end{aligned} \quad (22)$$

а взяв дивергенцию от последнего выражения, получаем

$$-\hbar^2 \Delta \Psi(\mathbf{r}, t) \approx p_{\text{кл}}^2 \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (23)$$

Комбинируя соотношения (21), (22) и (23) так, чтобы удовлетворить соотношению (20), находим

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi - V\Psi \approx \left(E_{\text{кл}} - \frac{p_{\text{кл}}^2}{2m} - V(\mathbf{r}_{\text{кл}}) \right) \Psi \approx 0.$$

Волновой пакет $\Psi(\mathbf{r}, t)$ удовлетворяет, по крайней мере приближенно, волновому уравнению искомого типа. Мы приходим к естественному выводу, что это уравнение можно принять как уравнение волны частицы при наличии потенциала. Постулируем, что в самом общем случае, даже когда не выполняются условия приближения «геометрической оптики», волна Ψ удовлетворяет уравнению

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right) \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (24)$$

Это — уравнение Шредингера для частицы, находящейся в области действия потенциала $V(\mathbf{r})$.

§ 14. Заряженная частица в электромагнитном поле

Предшествующие рассуждения могут быть повторены в более сложных ситуациях, когда, например, потенциал V явно зависит от времени или когда частица с зарядом e движется в электромагнитном поле, описываемом векторным $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ и скалярным $\varphi(\mathbf{r}, t)$ потенциалами. В последнем случае классическое соотношение (20) следует заменить (см. задачу I. 4) на

$$E = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right)^2 + e\varphi(\mathbf{r}, t). \quad (25)$$

остается практически постоянным на расстояниях порядка размеров области протяженности волнового пакета; поэтому

$$V(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}, t) \approx V(\mathbf{r}_{\text{кл}})\Psi(\mathbf{r}, t). \quad (21)$$

С другой стороны, если ограничиваться малыми интервалами времени, когда относительные изменения $p_{\text{кл}}$ пренебрежимо малы, то можно рассматривать $\Psi(\mathbf{r}, t)$ как суперпозицию плоских монохроматических волн типа (11), причем частоты близки к $E_{\text{кл}}/\hbar$, а волновые векторы близки к $p_{\text{кл}}/\hbar$. Поэтому можно считать, что

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) &\approx E_{\text{кл}} \Psi(\mathbf{r}, t), \\ \frac{\hbar}{i} \nabla \Psi(\mathbf{r}, t) &\approx p_{\text{кл}}(t) \Psi(\mathbf{r}, t), \end{aligned} \quad (22)$$

а взяв дивергенцию от последнего выражения, получаем

$$-\hbar^2 \Delta \Psi(\mathbf{r}, t) \approx p_{\text{кл}}^2 \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (23)$$

Комбинируя соотношения (21), (22) и (23) так, чтобы удовлетворить соотношению (20), находим

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi - V\Psi \approx \left(E_{\text{кл}} - \frac{p_{\text{кл}}^2}{2m} - V(\mathbf{r}_{\text{кл}}) \right) \Psi \approx 0.$$

Волновой пакет $\Psi(\mathbf{r}, t)$ удовлетворяет, по крайней мере приближенно, волновому уравнению искомого типа. Мы приходим к естественному выводу, что это уравнение можно принять как уравнение волны частицы при наличии потенциала. Постулируем, что в самом общем случае, даже когда не выполняются условия приближения «геометрической оптики», волна Ψ удовлетворяет уравнению

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right) \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (24)$$

Это — уравнение Шредингера для частицы, находящейся в области действия потенциала $V(\mathbf{r})$.

§ 14. Заряженная частица в электромагнитном поле

Предшествующие рассуждения могут быть повторены в более сложных ситуациях, когда, например, потенциал V явно зависит от времени или когда частица с зарядом e движется в электромагнитном поле, описываемом векторным $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ и скалярным $\varphi(\mathbf{r}, t)$ потенциалами. В последнем случае классическое соотношение (20) следует заменить (см. задачу I. 4) на

$$E = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right)^2 + e\varphi(\mathbf{r}, t). \quad (25)$$

Чтобы избежать подобной неоднозначности, мы условимся применять правило (28) только в том случае, когда координаты q суть *декартовы координаты*¹⁹⁾.

Вторая причина неоднозначности связана с тем обстоятельством, что согласно правилу (28) мы вместо классических величин, подчиняющихся обычной алгебре, подставляем операторы, которые в общем случае между собой не коммутируют. Поэтому, вообще говоря, эквивалентным формам функции Гамильтона могут соответствовать различные гамильтонианы. Так, двум эквивалентным классическим выражениям для кинетической энергии (одномерная задача), $\frac{p^2}{2m}$ и $\frac{1}{2m} \frac{1}{\sqrt{q}} p q p \frac{1}{\sqrt{q}}$ соответствуют операторы $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q^2}$ и $-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{\sqrt{q}} \frac{\partial}{\partial q} q \frac{\partial}{\partial q} \frac{1}{\sqrt{q}} \right) \equiv \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial q^2} + \frac{1}{4q^2} \right)$, которые отличаются на величину $\hbar^2/8mq^2$.

Никакое правило, основанное на соответствии с классической механикой, не может разрешить этих противоречий, ибо они проистекают из некоммутативности операторов, которая, в свою очередь, связана с существованием кванта действия \hbar . Следует поэтому фиксировать форму функции Гамильтона эмпирическим путем. Во всех случаях, имеющих практический интерес, надлежит действовать согласно следующим предписаниям.

В декартовых координатах функция Гамильтона представляется в виде суммы следующих членов: квадратичной по p формы (не зависящей от q), некоторой функции, зависящей только от q , и, возможно, линейной по p функции вида $\sum_i p_i f_i(q_1, \dots, q_R)$. Если функция Гамильтона приведена в этом виде, то последний член в сумме заменяется на «симметризованное» выражение $\frac{1}{2} \sum_i [p_i f_i(q_1, \dots, q_R) + f_i(q_1, \dots, q_R) p_i]$, а затем применяется правило соответствия (28).

«Симметризация» членов, линейных по p , как мы увидим в гл. IV, есть необходимое условие согласованности статистического истолкования волновой функции. Примером системы, при

¹⁹⁾ Это условие не произвольно. Оно автоматически обеспечивает инвариантность формы уравнения Шредингера при повороте осей координат. Можно впрочем снять это ограничение и сформулировать правило соответствия в ковариантной форме, вводя подходящую метрику в конфигурационном пространстве и заменяя в (28) операцию $\partial/\partial q_i$ на операцию ковариантного дифференцирования (см. по этому поводу: *L. Brillouin, Les Tenseurs en Mécanique et en Elasticité, Masson, Paris, 1938, p. 200*; см. также: *В. Паули, Общие принципы волновой механики, Гостехиздат, М. 1947, с. 68*).

рассмотрении которой необходима указанная манипуляция, является частица в электромагнитном поле (уравнения (25) и (26)).

Закончим этот параграф важным примером. Напишем уравнение Шредингера для сложного атома, состоящего из ядра с зарядом Ze и массой M и Z электронов с зарядом $-e$ и массой m . Функция Гамильтона включает $Z + 1$ членов кинетической энергии, Z членов кулоновского взаимодействия электронов с ядром и $\frac{1}{2} Z(Z - 1)$ членов кулоновского отталкивания между парами электронов, т. е.

$$\frac{p^2}{2M} + \sum_{i=1}^Z \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^Z \frac{Ze^2}{|R - r_i|} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}.$$

Отсюда мы получаем уравнение Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(R, r_1, \dots, r_Z; t) = \\ = \left[-\hbar^2 \left(\frac{\Delta_R}{2M} + \sum_{i=1}^Z \frac{\Delta_i}{2m} \right) - \sum_{i=1}^Z \frac{Ze^2}{|R - r_i|} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right] \Psi, \quad (30)$$

где оператор Δ_R есть оператор Лапласа по отношению к вектору R (т. е. $\partial^2/\partial X^2 + \partial^2/\partial Y^2 + \partial^2/\partial Z^2$), а оператор Δ_i есть оператор Лапласа по отношению к радиусу-вектору i -го электрона.

В частности, в случае атома водорода ($Z = 1$) уравнение записывается в виде

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r_p, r_e; t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_p - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_e - \frac{e^2}{|r_p - r_e|} \right) \Psi(r_p, r_e; t) \quad (31)$$

(здесь M — масса протона, r_p — его радиус-вектор, а r_e — радиус-вектор электрона). В первом приближении можно считать, что протон имеет бесконечную массу, и рассматривать атом водорода как электрон, находящийся в притягивающем кулоновском поле $-e^2/r$, причем r обозначает положение электрона в системе координат, начало которой совпадает с положением протона (по предположению — неподвижного). Волновая функция электрона удовлетворяет уравнению Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{r} \right) \Psi(r, t). \quad (32)$$