ГЛАВА IV

УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА. КВАНТОВАНИЕ

* *

§ 21. Уравнение Шредингера

1. Плоская волна де Бройля

$$\Psi = Ce^{i(kr-\omega t)} \tag{21.1}$$

является весьма специальным волновым образованием, соответствующим свободному равномерному движению частицы в определенном направлении и с определенным импульсом. Но частица, даже в свободном пространстве и в особенности в силовых полях, может совершать и другие движения, описываемые более сложными волновыми функциями. Основная задача волновой механики как раз и состоит в нахождении волновых функций и связанных с ними физических следствий в самых разнообразных условиях. Для ее решения служит *волновое уравнение*, найденное Шредингером в 1926 г. Это — *основное уравнение квантовой механики*, но оно справедливо только в *нерелятивистской квантовой механике*, т. е. в случае движений, медленных по сравнению со скоростью света в вакууме.

Уравнение Шредингера должно быть общим уравнением, т. е. должно быть пригодно для решения *всех*, а не только частных задач. Поэтому в него не должны входить значения параметров (например, начальные условия, конкретный вид силовых полей и пр.), выделяющие частные виды движения. В него могут входить мировые постоянные, например постоянная Планка. Могут входить массы и импульсы частиц, но их численные значения не должны быть конкретизированы. Силовые поля, в которых движется частица, также должны быть представлены в общем виде. Здесь дело обстоит так же, как с уравнениями Ньютона или Максвелла, которые приспособлены для решения всех, а не только частных механических или электродинамических задач. Кроме того, надо потребовать, чтобы уравнение Шредингера было *линейно и однородно* по Ψ. Этим будет обеспечена справедливость принципа суперпозиции волновых функций, необходимость которого диктуется интерференцией и дифракцией волн вещества (см. § 19, пункт 8).

2. При отыскании уравнения Шредингера заметим, что одним из решений его в свободном пространстве должна быть плоская волна де Бройля (21.1). Найдем дифференциальное уравнение, удовлетворяющее перечисленным выше условиям

решением которого является эта волна. Дифференцирование (21.1) по x дает

$$\frac{\partial\Psi}{\partial x}=ik_x\Psi,\quad \frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}=-k_x^2\Psi.$$

Такие же соотношения получим при дифференцировании по y и z. Сложением полученных вторых производных найдем

$$\nabla^2\Psi=-k^2\Psi=-\frac{p^2}{\hbar^2}\Psi. \tag{21.2}$$

Это — дифференциальное уравнение, но не то, которое мы ищем. Действительно, при выводе величина p предполагалась постоянной, а потому уравнение (21.2) описывает конкретное движение с заданным постоянным импульсом. Продифференцируем теперь (21.1) по времени при постоянной ω:

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-i\omega\Psi=-i\frac{\mathscr{E}}{\hbar}\Psi. \tag{21.3}$$

Это уравнение также не годится. Оно описывает движение частицы в свободном пространстве с постоянной кинетической энергией $\mathscr{E}$. Разделим, однако, почленно уравнение (21.2) на уравнение (21.3) и учтем, что в нерелятивистской механике $\mathscr{E}=p^2/2m$. Таким путем придем к однородному линейному уравнению

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi, \tag{21.4}$$

которое уже не содержит никаких индивидуальных параметров, выделяющих конкретное движение. Примем в качестве постулата, что уравнение (21.4) справедливо для любых движений частицы в свободном пространстве. Это уравнение и есть *уравнение Шредингера в отсутствие силовых полей.*

Обобщим теперь уравнение (21.4) на случай движений в силовых полях. Ограничимся случаем *потенциальных силовых полей*, которые, как и в классической механике, характеризуются *потенциальной функцией* или *потенциальной энергией* $U(\boldsymbol{r})$. Единственными непотенциальными силами, встречающимися в атомной механике, являются *силы магнитные*, но мы временно отвлечемся от их рассмотрения. Заметим теперь, что $\hbar/\partial t$ имеет размерность энергии. Значит, одинаковую размерность имеют и величины $i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$ и $U(\boldsymbol{r})\Psi$. Поэтому прибавление в правой части уравнения (21.4) слагаемого $U(\boldsymbol{r})\Psi$ не меняет размерности этого уравнения. Можно думать, что полученное таким путем уравнение

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi+U(\boldsymbol{r})\Psi \tag{21.5}$$

будет правильно учитывать влияние потенциального силового поля на движение частицы. Это и есть *уравнение Шредингера.*

Путь, которым мы пришли к уравнению Шредингера, конечно, не может служить доказательством этого уравнения. Но уравнение Шредингера — существенно новый принцип. Его нельзя логически вывести из старых принципов, в которых он не содержится. Единственным доказательством уравнения Шредингера является только опыт — опытная проверка всех выводимых из него следствий. Такую проверку уравнение Шредингера выдержало.

3. В уравнении (21.5) в неявной форме уже заложена двойственная — корпускулярно-волновая — природа вещества. Согласно интерпретации волновой функции Ψ частица не локализована. Она, как принято говорить, с определенной вероятностью «размазана» в пространстве. Казалось бы, что при написании уравнения (21.5) это обстоятельство с самого начала должно быть принято во внимание, т. е. под U следовало бы понимать потенциальную энергию частицы с учетом всех возможных положений ее и их вероятностей. На самом деле в уравнении (21.5) это не предполагается. Потенциальная функция $U(\boldsymbol{r})$ рассматривается в нем так же, как в классической физике, т. е. как *функция локализованной, в частности точечной, частицы в силовом поле*. Например, в атоме водорода для электрона в поле ядра полагают $U(r) = -e^2/r$, т. е. поступают так же, как если бы обе эти частицы были локализованы.

4. Уравнение Шредингера — *первого порядка* по времени. Отсюда следует, что заданием волновой функции Ψ во всем пространстве в какой-либо момент времени (например, принимаемый за начальный) однозначно определяется функция Ψ также во всем пространстве во все последующие моменты времени. Не следует смотреть на это утверждение как на выражение принципа причинности в квантовой механике. Ибо выражаемая им «причинность» относится к волновой функции Ψ. А волновая функция связана с реально наблюдаемыми объектами вероятностными соотношениями. Поэтому квантовая механика, по крайней мере в современной ее форме, является *принципиально статистической теорией*.

5. Уравнение Шредингера, как это требовалось с самого начала для выполнения принципа суперпозиции, *линейно и однородно относительно функции* Ψ. В точной математической форме принцип суперпозиции сводится к двум утверждениям. Во-первых, *если* Ψ_1 *и* Ψ_2 — *какие-либо два решения уравнения Шредингера, то и всякая линейная комбинация их* $\alpha_1\Psi_1 + \alpha_2\Psi_2$ *с постоянными (вообще говоря, комплексными) коэффициентами* α_1 *и* α_2 *есть также решение того же уравнения*. Во-вторых, *если волновые функции* Ψ_1 *и* Ψ_2 *описывают какие-либо два состояния системы, то и линейная комбинация* $\alpha_1\Psi_1 + \alpha_2\Psi_2$ *также описывает какое-то состояние той же системы*. Конечно, состояние частицы определяется не самими коэффициентами α_1

и α_2, а только их отношением α_1/α_2. Состояние не изменится, если оба коэффициента умножить на одну и ту же вещественную или комплексную постоянную. Это позволяет, например, функцию $\Psi = \alpha_1\Psi_1 + \alpha_2\Psi_2$ нормировать (если интеграл $\int \Psi^* \Psi\, dV$, взятый по всему пространству, сходится).

6. Особое значение в квантовой механике имеют *стационарные состояния*. Это — такие состояния, в которых все наблюдаемые физические параметры не меняются с течением времени. Сама волновая функция Ψ не относится к этим параметрам. Она *принципиально ненаблюдаема*. Не должны меняться во времени только *физически наблюдаемые величины*, которые могут быть образованы из Ψ по правилам квантовой механики. Оказывается, что в стационарных состояниях

$$\Psi(\boldsymbol{r}, t) = \psi(\boldsymbol{r})\, e^{-i\omega t}, \tag{21.6}$$

где частота ω постоянна, а функция $\psi(\boldsymbol{r})$ не зависит от времени. Не располагая сейчас правилами составления из Ψ принципиально наблюдаемых величин, проверим, что одна из таких величин, а именно плотность вероятности $\rho = \Psi^*\Psi$, в состоянии (21.6) во времени остается постоянной. Действительно,

$$\rho = \psi^*(\boldsymbol{r})\, e^{i\omega t} \cdot \psi(\boldsymbol{r})\, e^{-i\omega t} = \psi^*(\boldsymbol{r})\, \psi(\boldsymbol{r}),$$

а эта величина от времени действительно не зависит.

Для определения функций $\psi(\boldsymbol{r})$ в стационарных состояниях подставляем выражение (21.6) в уравнение (21.5) и находим

$$\hbar\omega\psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\boldsymbol{r})\right]\psi.$$

По аналогии со световыми квантами примем гипотезу, что величина $\hbar\omega$ представляет собой полную энергию частицы $\mathscr{E}$ в стационарном состоянии. Таким образом, для энергии в стационарном состоянии получается уравнение

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\boldsymbol{r})\right]\psi = \mathscr{E}\psi. \tag{21.7}$$

Это уравнение не содержит времени и называется *уравнением Шредингера для стационарных состояний*. В отличие от него (21.5) называется *временным* или *общим уравнением Шредингера*. В отношении потенциальной функции $U(\boldsymbol{r})$, входящей в уравнение (21.7), полностью справедливы замечания, которые были сделаны в связи с уравнением (21.5). Функция $U(\boldsymbol{r})$ определяется классически, как если бы никакими волновыми свойствами частица не обладала.

Уравнение Шредингера для стационарных состояний, конечно, удовлетворяет принципу суперпозиции. Однако суперпозиция стационарных состояний с различными энергиями уже не будет стационарным состоянием.

Шредингер показал (см. § 22), что уравнение (21.7) полностью решает проблему квантования энергии системы. Для этого под $\mathscr{E}$ следует понимать энергию системы в стационарном состоянии, а относительно физического смысла самой волновой функции $\psi(\boldsymbol{r})$ никаких предположений вводить не требуется. Необходимо только наложить на решения $\psi(\boldsymbol{r})$ уравнения (21.7) некоторые *естественные условия*, которым они должны удовлетворять на бесконечности и в особых точках потенциальной функции $U(\boldsymbol{r})$. В следующем параграфе будет показано, что *такие решения существуют, вообще говоря, не при всяких значениях* $\mathscr{E}$, *а только при некоторых*. Это и есть избранные значения энергии в стационарных состояниях. В частности, для атома водорода получаются в точности те же значения $\mathscr{E}$, которые давала старая теория Бора. Это был первый крупный успех волновой механики, с которого началось ее дальнейшее бурное развитие.

7. Уравнение (21.7) в сочетании с принципом суперпозиции естественно приводит и *к правилу частот Бора*. С этой целью заметим, что всякий физический процесс характеризуется изменениями во времени каких-то реальных физических величин. Но в стационарных состояниях все реальные физические величины остаются постоянными. Поэтому волновая функция, описывающая состояние, в котором происходят реальные физические явления, должна быть обязательно *нестационарной*. Рассмотрим простейшее нестационарное состояние

$$\Psi = \Psi_1 + \Psi_2, \tag{21.8}$$

представляющее собой суперпозицию двух стационарных состояний

$$\Psi_1 = \psi_1(\boldsymbol{r})\, e^{-i\omega_1 t}, \quad \Psi_2 = \psi_2(\boldsymbol{r})\, e^{-i\omega_2 t}. \tag{21.9}$$

Вычислим в этом состоянии простейшую реально наблюдаемую величину — плотность вероятности ρ. Получим

$$\rho = \Psi^*\Psi = (\psi_1^*\psi_1 + \psi_2^*\psi_2) + \psi_2^*\psi_1 e^{i(\omega_2-\omega_1)t} + \psi_2\psi_1^* e^{-i(\omega_2-\omega_1)t}.$$

Учтем разность фаз, которая может существовать между ψ_1 и ψ_2. Для этого положим $\psi_1 = |\psi_1| e^{-i\delta_1}$, $\psi_2 = |\psi_2| e^{-i\delta_2}$, где δ_1 и δ_2 — величины вещественные. Тогда получим

$$\rho = (|\psi_1|^2 + |\psi_2|^2) + 2|\psi_1|\cdot|\psi_2|\cos[(\omega_2-\omega_1)t + (\delta_2-\delta_1)]. \tag{21.10}$$

Такова (ненормированная) плотность вероятности состояния $\Psi = \Psi_1 + \Psi_2$. Она содержит постоянный член $(|\psi_1|^2 + |\psi_2|^2)$ и интерференционный член $2|\psi_1|\cdot|\psi_2|\cos(\omega_{12}t + \delta_2 - \delta_1)$, гар-

монически колеблющийся с боровской частотой

$$\omega_{12} = \omega_2 - \omega_1 = (\mathscr{E}_2 - \mathscr{E}_1)/\hbar. \tag{21.11}$$

Полная плотность вероятности ρ может меняться от максимального значения $(|\psi_1| + |\psi_2|)^2$ до минимального $(|\psi_1| - |\psi_2|)^2$. Она содержит член, осциллирующий с боровской частотой ω_{12}. Поэтому приведенное рассуждение в сочетании с классической электродинамикой наводит на мысль (но отнюдь не доказывает), что с той же частотой должно происходить и излучение света. Действительно, если e — заряд частицы, то величина ρe имеет смысл плотности вероятности электрического заряда в пространстве. Если бы она была просто плотностью заряда, а не ее вероятностью, то получился бы классический случай, в котором заряд периодически колеблется во времени. По классическим представлениям такой заряд должен излучать. Правдоподобно ожидать излучения и в квантовом случае, где плотность заряда заменяется ее вероятностью.

Правда, интерференционный член в (21.10) имеет характер незатухающей стоячей волны. Для поддержания непрерывного излучения, если оно уходит от системы, требуется подводить энергию. Но и в классической физике, например при рассмотрении излучения при незатухающих колебаниях диполя Герца, положение такое же. Мы рассчитываем поле и интенсивность излучения, отвлекаясь от того, каким механизмом поддерживается постоянство амплитуды и связанной с ней энергии колебаний.

Как и в первоначальной теории Бора, боровская частота ω_{12} появляется в результате квантовых переходов системы с одного энергетического уровня на другой.

§ 22. Уравнение Шредингера и квантование

1. Квантование энергии возникает потому, что на волновые функции, являющиеся решениями уравнения Шредингера (21.7), накладываются определенные естественные ограничения. При этих ограничениях уравнение (21.7) имеет решения, вообще говоря, не при всех, а только при избранных значениях параметра $\mathscr{E}$. Здесь дело обстоит аналогично тому, что имеет место в задаче о свободных колебаниях струны с закрепленными концами. Из-за закрепления концов эти колебания представляют собой стоячие волны с такими избранными частотами, что на длине струны укладывается целое число полуволн.

Естественные ограничения, накладываемые на решения уравнения Шредингера (21.7) (в несколько усиленной, но практически всегда выполняющейся форме), состоят в том, что *волновая функция $\psi(\boldsymbol{r})$ и ее первые пространственные производные должны быть конечны, однозначны и непрерывны даже в точ-*