1.10. Показать, что собственные значения и собственные функции оператора $\widehat{L}_z$ в сферических координатах имеют вид

$$L_z = m\hbar,$$
$$\psi_m(\varphi) = A\exp(im\varphi),$$

где $m = 0, \pm1, \pm2, \ldots$ Найти нормировочную константу.

1.11. Найти собственные значения и собственные функции оператора $\widehat{L}_z^2$.

ЛЕКЦИЯ 2

§ 6. Уравнение Шредингера

Мы выяснили, как, зная волновую функцию состояния $\psi(\xi, t)$, определить распределения различных физических величин в этом состоянии. Однако до сих пор остался открытым вопрос о том, в каких же состояниях $\psi \in L_2$ может находиться данная физическая система. В квантовой механике постулируется, что она может находиться в тех и только тех состояниях, волновые функции которых удовлетворяют условию

$$i\hbar\frac{\partial\psi(\xi, t)}{\partial t} = \widehat{H}\psi(\xi, t), \tag{6.1}$$

где $\widehat{H}$ — гамильтониан данной системы. Это условие представляет собой линейное однородное дифференциальное уравнение относительно волновой функции $\psi(\xi, t)$. Оно называется *уравнением Шредингера*, или *волновым уравнением*. Вместе с начальным условием уравнение Шредингера однозначно определяет состояние системы в любой момент времени.

Пусть $\psi_1(\xi, t)$ и $\psi_2(\xi, t)$ — два произвольных уравнения Шредингера. Ввиду его линейности и однородности любая линейная комбинация этих функций

$$\psi(\xi, t) = \alpha\psi_1(\xi, t) + \beta\psi_2(\xi, t)$$

является решением. Следовательно, произвольная линейная комбинация волновых функций любых состояний системы является волновой функцией некоторого возможного состояния этой системы. Это утверждение называется *принципом суперпозиции состояний*.

Если гамильтониан системы $\widehat{H}$ не зависит от времени, формально можно записать решение уравнения Шредингера в виде

$$\psi(\xi,\, t) = \widehat{U}(t,\, t_0)\psi(\xi,\, t_0), \tag{6.2}$$

где

$$\widehat{U}(t,\, t_0) = \exp\Big(-\frac{i}{\hbar}\widehat{H}\cdot(t-t_0)\Big) \equiv \sum_{k=0}^{\infty}\frac{1}{k!}\Big(-\frac{i}{k!}\widehat{H}\cdot t\Big)^k \tag{6.3}$$

есть *оператор эволюции* системы, а $\psi(\xi,\, t_0)$ — волновая функция при $t = t_0$, играющая роль начального условия. Однако обычно вычисление правой части выражения (6.2) является более сложной задачей, чем решение дифференциального уравнения (6.1).

§ 7. Уравнение Шредингера для одной частицы. Уравнение непрерывности

Гамильтониан системы, состоящей из одной частицы с массой μ, которая движется в некотором постоянном потенциальном поле $V(\mathbf{r})$, имеет вид

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(\mathbf{r}). \tag{7.1}$$

В этом случае уравнение Шредингера представляет собой дифференциальное уравнение в частных производных первого порядка по времени и второго порядка по пространственным координатам:

$$i\hbar\frac{\partial\psi(\mathbf{r},\, t)}{\partial t} = \Big(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\Big)\psi(\mathbf{r},\, t). \tag{7.2}$$

Поскольку это уравнение содержит вторые производные по координатам и должно выполняться во всех точках пространства, волновая функция $\psi(\mathbf{r},\, t)$ и ее первые производные по координатам должны быть непрерывны во всем пространстве, включая все поверхности разрыва потенциала $V(\mathbf{r})$, если таковые имеются.

Волновая функция $\psi(\mathbf{r},\, t)$ однозначно опрсдсляется уравнснием Шредингера, если она задана во всем пространстве при $t = 0$ и является квадратично интегрируемой:

$$\int |\psi(\mathbf{r},\, t)|^2\, d^3\mathbf{r} = 1. \tag{7.2a}$$

Покажем, что все решения уравнения (7.2) удовлетворяют некоторому другому уравнению, которое аналогично уравнению непрерывности в электродинамике или механике сплошных сред.

Проводя комплексное сопряжение уравнения (7.2), получаем

$$-i\hbar\frac{\partial\psi^*(\mathbf{r},\,t)}{\partial t} = \Big(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\Big)\psi^*(\mathbf{r},\,t). \tag{7.3}$$

Умножим уравнение (7.2) на $\psi^*(\mathbf{r},\,t)$, а (7.3) — на $\psi(\mathbf{r},\,t)$ и вычтем из первого результата второй:

$$i\hbar\Big(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial t} + \psi\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\Big) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}(\psi^*\nabla^2\psi - \psi\nabla^2\psi^*) =$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*).$$

Введем сюда плотность распределения координат

$$\rho(\mathbf{r},\,t) = |\psi(\mathbf{r},\,t)|^2 \tag{7.4}$$

и некоторый вектор

$$\mathbf{j}(\mathbf{r},\,t) = \frac{\hbar}{2\mu i}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*). \tag{7.5}$$

Получаем искомое уравнение

$$\frac{\partial\rho(\mathbf{r},\,t)}{\partial t} + \operatorname{div}\mathbf{j}(\mathbf{r},\,t) = 0. \tag{7.6}$$

Поскольку $\partial\rho(\mathbf{r},\,t)/\partial t$ есть скорость изменения вероятности обнаружить частицу в окрестности точки $\mathbf{r}$, то из уравнения (7.6) следует, что вектор $\mathbf{j}(\mathbf{r},\,t)$ имеет смысл плотности тока вероятности.

Уравнение (7.6) по аналогии с соответствующим классическим уравнением называется *уравнением непрерывности.*

§ 8. Изменение средних значений физических величин со временем. Интегралы движения

Пусть $\overline{F}(t)$ есть среднее значение некоторой физической величины F в состоянии $\psi(\xi,\,t)$:

$$\overline{F}(t) = \int \psi^*(\xi,\,t)\widehat{F}(t)\psi(\xi,\,t)\,d\xi.$$

Эта величина зависит от времени t по двум причинам: 1) волновая функция состояния $\psi(\xi,\, t)$ изменяется со временем в соответствии с уравнением Шредингера; 2) оператор $\widehat{F}$ может явно зависеть от времени.

Найдем скорость изменения среднего значения $\overline{F}(t)$:

$$\frac{d\overline{F}(t)}{dt} = \int \frac{\partial\psi^*(\xi,\, t)}{\partial t}\widehat{F}(t)\psi(\xi,\, t)\,d\xi +$$
$$+ \int \psi^*(\xi,\, t)\frac{\partial\widehat{F}(t)}{\partial t}\psi(\xi,\, t)\,d\xi + \int \psi^*(\xi,\, t)\widehat{F}(t)\frac{\partial\psi(\xi,\, t)}{\partial t}\,d\xi.$$

Из уравнения Шредингера имеем

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}\widehat{H}\psi.$$

Используя это значение производной, получаем

$$\frac{d\overline{F}}{dt} = \left\langle\psi\middle|\frac{\partial\widehat{F}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar}[\widehat{F},\, \widehat{H}]\middle|\psi\right\rangle.$$

Мы видим, что скорость изменения среднего значения $\overline{F}(t)$ можно вычислить по общей формуле (2.11) для среднего значения с помощью оператора

$$\widehat{\frac{dF}{dt}} = \frac{\partial\widehat{F}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar}[\widehat{F},\, \widehat{H}], \tag{8.1}$$

который мы назовем *оператором скорости изменения* физической величины F.

Тогда получаем

$$\frac{d\overline{F}}{dt} = \left\langle\psi\middle|\widehat{\frac{dF}{dt}}\middle|\psi\right\rangle. \tag{8.2}$$

Если $\widehat{F}$ не зависит явно от времени и коммутирует с гамильтонианом системы $\widehat{H}$, то среднее значение величины F сохраняется во времени в любом состоянии ψ. Такие величины называются *сохраняющимися*, или *интегралами движения для данной системы.*

Нам редко придется иметь дело с физическими величинами, операторы которых явно зависят от времени. Операторы таких величин, как координата, импульс, момент количества движения, энергия, не зависят, как мы видели, от времени. Для таких операторов условие сохранения физической величины F сводится к требованию коммутативности ее оператора с гамильтонианом системы:

$$[\widehat{F},\, \widehat{H}] = 0. \tag{8.3}$$

Подчеркнем, что, как и в классической механике, одна и та же физическая величина F в одних условиях может быть интегралом движения, а в других — нет. Например, если частица движется в сферически симметричном потенциальном поле, то квадрат ее момента количества движения и все три компоненты вектора момента сохраняются. Если же эта частица движется в поле, обладающем лишь осевой симметрией, то из всех названных величин сохраняется только проекция момента на ось симметрии поля (см. упражнения 2.5 и 2.6).

При свободном движении частицы, т. е. когда потенциальная энергия постоянна, сохраняются все три компоненты импульса. В то же время координата частицы никогда не сохраняется (упр. 1.8, в).

Можно доказать, что в любом состоянии распределение любой сохраняющейся величины не меняется со временем (упр. 2.9).

§ 9. Стационарные состояния

Если гамильтониан системы не зависит явно от времени, то из (8.3) следует, что полная энергия является интегралом движения. Состояния, в которых энергия имеет определенное значение, называются *стационарными*. Следовательно, стационарные состояния системы описываются собственными функциями оператора полной энергии (гамильтониана):

$$\widehat{H}\psi_E(\xi,\, t) = E\psi_E(\xi,\, t). \tag{9.1}$$

Тогда уравнение Шредингера (6.1) для $\psi_E(\xi,\, t)$ принимает вид

$$i\hbar\frac{\partial\psi_E(\xi,\, t)}{\partial t} = E\psi_E(\xi,\, t).$$

Определяя константу интегрирования из начального условия, получаем решение этого уравнения:

$$\psi_E(\xi,\, t) = \psi_E(\xi,\, t = 0)\exp(-i/\hbar Et). \tag{9.2}$$

Введем новую функцию

$$\psi_E(\xi) \equiv \psi_E(\xi,\, t = 0),$$

которая не зависит от времени и удовлетворяет уравнению (9.1):

$$\widehat{H}\psi_E(\xi) = E\psi_E(\xi). \tag{9.3}$$

Это уравнение для волновой функции стационарного состояния называют иногда *стационарным уравнением Шредингера*.

Мы видим, что волновая функция любого стационарного состояния зависит от времени по гармоническому закону, причем частота осцилляций однозначно определяется энергией состояния:

$$\psi_E(\xi,\, t) = \psi_E(\xi)\exp\Big(-\frac{i}{\hbar}Et\Big). \tag{9.4}$$

Стационарные состояния обладают рядом важных свойств, отличающих их от других возможных состояний квантовых систем. Например, плотность распределения обобщенных координат не зависит от времени:

$$\rho_E(\xi,\, t) = |\psi_E(\xi,\, t)|^2 = |\psi_E(\xi,\, t = 0)|^2 = |\psi_E(\xi)|^2. \tag{9.5}$$

Также не зависит от времени распределение (и, конечно, среднее значение) любой физической величины, оператор которой не зависит явно от времени. Действительно, пусть $\{\varphi_k\}_1^\infty$ есть полный набор собственных функций оператора некоторой физической величины F. Тогда плотность распределения этой величины в стационарном состоянии $\psi_E(\xi,\, t)$ в соответствии с (2.24) есть

$$\rho_E(F) = \sum_{F_k = F} |\langle\varphi_k|\psi_E(\xi,\, t)\rangle|^2,$$

где суммирование производится по всем тем собственным функциям φ_k, для которых F_k имеет заданное значение F. Подставляя сюда $\psi_E(\xi,\, t)$ из (9.2):

$$\rho_E(F) = \sum_{F_k = F} |\langle\varphi_k|\psi_E(\xi)\rangle|^2, \tag{9.6}$$

видим, что зависимость от времени отсутствует.

Подчеркнем, что задача нахождения волновых функций стационарных состояний системы относится к классу задач на собственные значения. Уравнение (9.3) имеет решения лишь при определенных значениях E, образующих спектр гамильтониана $\widehat{H}$, или энергетический спектр системы.

Совокупность всех собственных функций и обобщенных собственных функций гамильтониана образует полный набор, по которому может быть разложена произвольная функция из L_2.

§ 10. О нахождении волновых функций нестационарных состояний

Пусть в момент времени $t = 0$ система находится в состоянии, которое описывается волновой функцией $\Phi(\xi)$. Если эта функция совпадает с одной из собственных функций $\psi_E(\xi)$ гамильтониана системы, то это значит, что система находится в стационарном состоянии с энергией E. При этом изменение волновой функции со временем определяется уже известным гармоническим законом (9.2).

Пусть теперь $\Phi(\xi)$ не есть собственная функция гамильтониана. Как в этом случае найти волновую функцию системы $\psi(\xi, t)$ при $t > 0$?

Функция $\psi(\xi, t)$ должна удовлетворять как уравнению Шредингера (6.1), так и начальному условию:

$$i\hbar\frac{\partial\psi(\xi, t)}{\partial t} = \widehat{H}\psi(\xi, t), \tag{10.1}$$

$$\psi(\xi, 0) = \Phi(\xi). \tag{10.2}$$

Воспользуемся тем, что множество всех функций стационарных состояний системы вместе со всеми обобщенными собственными функциями гамильтониана системы (как множество всех собственных и обобщенных собственных функций эрмитова оператора) представляет собой полный набор. Поэтому любое решение уравнения Шредингера можно представить в виде разложения по этому набору:

$$\psi(\xi, t) = \sum_n c_n\psi_{\varepsilon_n}(\xi)e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_n t} + \int C(\varepsilon)\psi_\varepsilon(\xi)e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon t}\,d\varepsilon, \tag{10.3}$$

$$\widehat{H}\psi_{\varepsilon_n}(\xi) = \varepsilon_n\psi_{\varepsilon_n}(\xi), \tag{10.4}$$

$$\widehat{H}\psi_\varepsilon(\xi) = \varepsilon\psi_\varepsilon(\xi), \tag{10.5}$$

а c_n и $C(\varepsilon)$ — некоторые числа. В справедливости разложения (10.3) легко убедиться, подставив его в (10.1).

Потребуем, чтобы функция (10.3) удовлетворяла начальному условию (10.2):

$$\sum_n c_n \psi_{\varepsilon_n}(\xi) + \int C(\varepsilon)\psi_\varepsilon(\xi)\,d\varepsilon = \Phi(\xi). \tag{10.6}$$

Отсюда находим коэффициенты разложения c_n и $C(\varepsilon)$:

$$c_n = \langle \psi_{\varepsilon_n} | \Phi \rangle = \int \psi^*_{\varepsilon_n}(\xi)\Phi(\xi)\,d\xi, \tag{10.7}$$

$$C(\varepsilon) = \langle \psi_\varepsilon | \Phi \rangle = \int \psi^*_\varepsilon(\xi)\Phi(\xi)\,d\xi. \tag{10.8}$$

Таким образом, соотношения (10.3), (10.7) и (10.8) дают решение уравнения (10.1) с начальным условием (10.2).

Иногда оказывается удобным представить решение этой задачи в несколько ином виде. Для этого подставим (10.7) и (10.8) в (10.3) и поменяем местами интегрирование по ξ и суммирование (интегрирование) по энергетическому спектру:

$$\psi(\xi,\,t) = \int d\xi' \Bigg(\sum_n \psi_{\varepsilon_n}(\xi)\psi^*_{\varepsilon_n}(\xi')e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_n t} + \\ + \int \psi_\varepsilon(\xi)\psi^*_\varepsilon(\xi')e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon t} d\varepsilon \Bigg) \Phi(\xi'). \tag{10.9}$$

Введем новую функцию:

$$G(\xi,\,\xi',\,t) \equiv \sum_n \psi_{\varepsilon_n}(\xi)\psi^*_{\varepsilon_n}(\xi')e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_n t} + \int \psi_\varepsilon(\xi)\psi^*_\varepsilon(\xi')e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon t} d\varepsilon. \tag{10.10}$$

Эта функция называется *функцией Грина* для уравнения (10.1). Она не зависит от начального состояния системы и определяется только ее гамильтонианом. С помощью функции Грина решение уравнения Шредингера (10.1) с начальным условием (10.2) представляется в соответствии с (10.9) в виде

$$\psi(\xi,\,t) = \int G(\xi,\,\xi',\,t)\Phi(\xi')\,d\xi'. \tag{10.11}$$

Легко проверить, что функция Грина (10.10) удовлетворяет соотношениям

$$i\hbar\frac{\partial G(\xi,\,\xi',\,t)}{\partial t}=\widehat{H}G(\xi,\,\xi',\,t), \tag{10.12}$$

$$G(\xi,\,\xi',\,0)=\delta(\xi-\xi'). \tag{10.13}$$

В § 8 мы отметили, что в любом состоянии распределение любой сохраняющейся величины не меняется со временем. Сейчас мы можем легко доказать это утверждение для распределения энергии. Действительно, согласно (10.3) вероятность того, что в произвольном состоянии $\psi(\xi,\,t)$ энергия имеет значение ε_n, в соответствии с (2.24) есть:

$$\rho(\varepsilon_n)=\left|c_n e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_n t}\right|^2=|c_n|^2, \tag{10.14}$$

т. е. не зависит от времени. Неопределенность энергии в нестационарном состоянии не означает, конечно, что энергия в этом состоянии не сохраняется. Она сохраняется в среднем; кроме того, как мы только что показали, сохраняется распределение энергии.

Упражнения к лекции 2

2.1. Показать, что нормировка волновой функции, удовлетворяющей уравнению Шредингера, не изменяется со временем.

2.2. Показать, что операторы скорости и ускорения частицы, движущейся в поле с потенциальной энергией $V(\mathbf{r})$, могут быть представлены в виде

$$\widehat{\mathbf{v}}=\widehat{\mathbf{p}}/\mu, \qquad \widehat{\mathbf{a}}=-\operatorname{grad}V(\mathbf{r})/\mu,$$

где μ — масса частицы, $\widehat{\mathbf{p}}$ — оператор ее импульса.

2.3. Показать, что гамильтониан свободной частицы в сферических координатах имеет вид

$$\widehat{H}=-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\widehat{\Lambda},$$

где

$$\widehat{\Lambda}=\frac{1}{\sin\theta}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right),$$

μ — масса частицы.

2.4. Показать, что вектор плотности тока вероятности в сферических координатах имеет следующие компоненты:

$$j_k = \frac{\hbar}{2\mu i}\left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial r} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial r}\right),$$

$$j_\theta = \frac{\hbar}{2\mu i r}\left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial \theta} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial \theta}\right),$$

$$j_\varphi = \frac{\hbar}{2\mu i r \sin\theta}\left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial \varphi}\right).$$

2.5. Частица движется в сферически симметричном поле. Из приведенных ниже физических величин выбрать интегралы движения:

$$\mathbf{p}, \quad T = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu}, \quad \mathbf{L}, \quad \mathbf{L}^2, \quad \mathbf{r}^2, \quad (\mathbf{r}\mathbf{p}).$$

2.6. Частица движется в поле с осевой симметрией. Из приведенных в упражнении 2.5 физических величин выбрать интегралы движения.

2.7. Частица находится в состоянии, описываемом в сферических координатах волновой функцией

$$\psi(\mathbf{r}) = R(r)\cos^2\varphi,$$

где $R(r)$ — некоторая квадратично интегрируемая функция. Найти распределение проекции момента количества движения на ось z.

2.8. Используя волновую функцию из упражнения 1.6, найти среднее значение кинетической энергии электрона в основном состоянии атома водорода (движением ядра пренебречь).

2.9. Доказать, что в любом состоянии распределение любой сохраняющейся величины не меняется со временем.

2.10. Построить оператор плотности распределения координаты частицы, движущейся в заданном поле.

2.11. То же для оператора плотности тока.