Л Е К Ц И Я   3

ВОЛНОВАЯ ФУНКЦИЯ ЧАСТИЦЫ
УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА

Рассмотрим простой пример движения частицы. Пусть ее состояние таково, что *координата* частицы имеет определенное значение x. Это значит, что соответствующий вектор $|\chi_x\rangle$ есть собственный для оператора координаты $\hat{X}$:

$$\hat{X}\,|\chi_x\rangle = x|\chi_x\rangle.$$

Разложим по всем таким состояниям произвольный вектор $|\psi\rangle$:

$$|\psi\rangle = \int \mathrm{d}x|\chi_x\rangle\langle\chi_x|\psi\rangle,$$

где учтено, что из физических соображений спектр координаты - чисто непрерывный. Таким образом, вектор $|\psi\rangle$ задается континуальным множеством чисел

$$\langle\chi_x|\psi\rangle \equiv \psi(x),$$

т.е. фактически некоторой функцией $\psi(x)$ от x. Она называется *волновой функцией* частицы. Из нормированности вектора $|\psi\rangle$ имеем:

$$1 = \langle\psi|\psi\rangle = \int \mathrm{d}x'\mathrm{d}x\langle\psi|\chi_{x'}\rangle\langle\chi_{x'}|\chi_x\rangle\langle\chi_x|\psi\rangle =$$
$$= \int \mathrm{d}x'\mathrm{d}x\langle\psi|\chi_{x'}\rangle\,\delta(x-x')\langle\chi_x|\psi\rangle = \int \mathrm{d}x\psi^*(x)\psi(x)\mathrm{d}x = \int \mathrm{d}x|\psi(x)|^2,$$

т.е. волновая функция нормируется условием

$$\int |\psi(x)|^2\,\mathrm{d}x = 1.$$

Волновая функция $\psi(x)$ -это координатная реализация вектора $|\psi\rangle$ состояния ψ из абстрактного гильбертова пространства квадратично интегрируемой функцией, т.е. вектором из функционального пространства $\mathbf{L_2}$. Если векторы $|\psi_1\rangle$ и $|\psi_2\rangle$ нормируемы, то их скалярное произведение теперь запишется как функциональное скалярное произведение:

$$\langle\psi_1|\psi_2\rangle = \int \mathrm{d}x\psi^*_1\,(x)\psi_2\,(x)$$

(доказательство такое же, как при получении условия нормировки).

Возьмем произвольный вектор $|\psi\rangle$, подействуем на него оператором $\hat{X}$ и введем обозначение

$$\hat{X}\,|\psi\rangle \equiv |\,\tilde{\psi}\,\rangle.$$

Для волновой функции состояния $\tilde{\psi}$ имеем:

$$\tilde{\psi}\,(x) = \langle\chi_x\,|\,\tilde{\psi}\,\rangle = \langle\chi_x|\,\hat{X}\,|\psi\rangle \equiv (\chi_x, \hat{X}\,\psi) = (\,\hat{X}\,\chi_x,\psi) =$$
$$= x\,(\chi_x,\psi) = x\psi_x.$$

Таким образом,

$$\hat{X}\,\psi(x) = x\psi(x) \Leftrightarrow \hat{X}\, = x,$$

т.е. в координатной реализации оператор $\hat{X}$ есть просто оператор умножения на независимую переменную x. Для среднего значения координаты в состоянии ψ имеем:

$$\langle x\rangle_\psi = \langle\psi\,|\,\hat{X}\,|\psi\rangle \equiv \langle\psi_1|\psi_2\rangle = \int\psi^*{}_1\,(x)\psi_2\,(x)\mathrm{d}x =$$

$$= \int\psi^*\,(x)\{x\psi(x)\}\mathrm{d}x,$$

т.е.

$$\langle x\rangle_\psi = \int\mathrm{d}x\cdot x|\psi(x)|^2.$$

Это выявляет *физический смысл волновой функции* - квадрат ее модуля $|\psi(x)|^2$ задает плотность вероятности обнаружить частицу в точке с координатой x. Результат ясен и из общей теории - из определения $\psi(x)$ как $\langle\chi_x|\psi\rangle$ и из вероятностной интерпретации $\langle\chi_x|\psi\rangle$ (см. РЕЗЮМЕ). Можно сказать также, что $\psi(x) = \langle\chi_x|\psi\rangle$ есть *амплитуда вероятности* перехода частицы из состояния ψ в состояние χ_x (см. постулат II).

Вообще говоря, волновая функция зависит не только от координаты, но и от времени. В фиксированный момент времени t_0 функция $\psi(x,t_0)$ однозначно определяет состояние ψ. Очевидно из принципа причинности, что она должна определять и дальнейшую эволюцию системы, т.е. состояние ψ в произвольный момент времени t, т.е. волновую функцию $\psi(x,t)$. Поэтому волновая функция должна подчиняться некоторому дифференциальному уравнению первого порядка по времени, для однозначного отыскания решения которого как раз и достаточно задать $\psi(x,t_0)$, (но не ее производные). Поэтому можно записать

$$i\,\frac{\partial\psi(x\,,t)}{\partial t} = \hat{\Omega}\psi(x\,,t)\,.$$

Здесь множитель i выделен для удобства (чтобы было $\hat{\Omega}^+ = \hat{\Omega}$ - см. ниже), а $\hat{\Omega}$ - некоторый дифференциальный оператор, не включающий производных по времени. Он должен быть линейным, чтобы соблюсти принцип суперпозиции.

Докажем эрмитовость оператора $\hat{\Omega}$. Имеем очевидное равенство

$$\frac{d}{dt}\int dx\left|\psi(x,t)\right|^2 = 0\,,$$

так как дифференцируется полная вероятность, т.е. 1. Вносим производную под знак интеграла и дифференцируем:

$$\int dx\,(\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\psi + \psi^*\,\frac{\partial\psi}{\partial t}) = 0\,.$$

Подставляем производные $\frac{\partial\psi}{\partial t}$ и $\frac{\partial\psi^*}{\partial t}$ из уравнения и сопряженного ему:

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = -i\hat{\Omega}\psi\,,\ \frac{\partial\psi^*}{\partial t} = i\psi^*\hat{\Omega}^+\,.$$

Получаем

$$0 = \int\mathrm{d}x\,(\psi^*\hat{\Omega}^+\psi - \psi^*\hat{\Omega}\,\psi),$$

т.е.

$$\int\ \psi^*\hat{\Omega}\ \ \psi\mathrm{d}x = \int\hat{\Omega}^+\psi\mathrm{d}x\ \ \Leftrightarrow\ \ (\psi,\hat{\Omega}\ \ \psi) = (\psi,\hat{\Omega}^+\ \psi).$$

В силу произвольности ψ это и означает эрмитовость $\hat{\Omega}$:

$$\hat{\Omega} = \hat{\Omega}^{+}.$$

Рассмотрим систему, на которую не действуют нестационарные внешние силы. Это значит, что оператор $\hat{\Omega}$ не зависит от времени, и решение уравнения можно искать методом разделения переменных. Ищем частное решение в виде

$$\psi(x,t) = \Theta(t)\psi(x)$$

и подставляем в уравнение

$$\frac{1}{\Theta(t)}\frac{d\Theta(t)}{dt} = \frac{1}{\psi(x)}\hat{\Omega}\psi(x) = \omega\,,$$

где ω - константа разделения переменных, не зависящая от x и t. Для $\Theta(t)$ сразу получаем решение

$$\Theta\,(t) = \text{const.}e^{-i\omega t}.$$

Значения же ω находятся как собственные значения оператора $\hat{\Omega}$:

$$\hat{\Omega}\,\psi(x) = \omega\psi(x).$$

Их может быть много, а значит, будет много и частных решений с разными ω. Считая их спектр дискретным, запишем общее решение как

$$\psi(x,t) = \sum_n e^{-i\omega_n t}\psi_n\,(x)$$

(коэффициенты линейной комбинации включаем в $\psi_n\,(x)$).

Разложим функции $\psi_n\,(x)$ в интеграл Фурье и подставим в $\psi(x,t)$:

$$\psi(x,t) = \sum_n \int \mathrm{d}k\, e^{-i\omega_n t\ + ikx}\,\tilde{\tilde{\psi}}_n\ (k).$$

Вводя обозначения h

$$E \equiv \hbar\omega, \quad p \equiv \hbar\, k,$$

получим:

$$\psi(x,\mathrm{t}) = \sum_n \int \mathrm{d}p\, e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t + \frac{i}{\hbar}px}\ \tilde{\psi}_n(p)\,,$$

где

$$\frac{1}{\hbar}\tilde{\psi}(\frac{p}{\hbar}) \equiv \tilde{\psi}_n(p)\,.$$

Смысл E-энергия, p - импульс (см. волны де Бройля в лекции 1).

Теперь мы хотим извлечь отсюда явный вид операторов энергии и импульса. Для этого сделаем отступление. Пусть $\hat{A}$ - произвольный оператор, и $|\varphi_n\rangle$ - его собственные функции. Разложим по ним произвольный вектор $|\psi\rangle$:

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n|\varphi_n\rangle$$

и подействуем на него оператором $\hat{A}$:

$$\hat{A}\,|\psi\rangle = \sum_n c_n A_n |\varphi_n\rangle\,.$$

Характерный признак действия оператора на разложение: он «вышибает» из каждого слагаемого соответствующее свое собственное значение. Берем теперь найденное разложение для $\psi(x,t)$ и действуем на него оператором $i\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}$:

$$i\cdot\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t) = \sum_n \int \mathrm{d}p E_n\, e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t + \frac{i}{\hbar}px}\,\widetilde{\psi}_n(p)$$

Так как «вышиблись» значения энергии E_n, то оператор энергии есть

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

Аналогично,

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\psi(x,t) = \sum_n \int \mathrm{d}p\,p\, e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t + \frac{i}{\hbar}px}\,\widetilde{\psi}_n(p)\,,$$

а потому оператором импульса является

$$\hat{P} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}.$$

Возьмем теперь наше исходное уравнение и умножим его обе части на $\hbar$:

$$i\hbar\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t} = \hbar\,\hat{\Omega}\,\psi(x,t).$$

Слева стоит оператор энергии, а значит справа - оператор Гамильтона

$$\hbar\,\hat{\Omega} = \hat{H}\,.$$

В итоге приходим к основному динамическому уравнению квантовой механики - к *уравнению Шредингера*

$$i\hbar\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t} = \hat{H}\,\psi(x,t).$$

Мы рассмотрели одномерный случай. В трехмерном случае $\psi = \psi(\mathbf{r},t)$, где $\mathbf{r}=(x, y, z)$. Общее решение уравнения Шредингера запишется как

$$\psi(\mathbf{r},t) = \sum_n \int \mathrm{d}\mathbf{p}\, e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t + \frac{i}{\hbar}\mathbf{pr}}\,\widetilde{\psi}_n(\mathbf{p})\,.$$

Операторы $\quad \hat{P}_k = -i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x_k}$

есть операторы k-х компонентов импульса. Сам же *оператор вектора импульса* будет таким:

$$\hat{\mathbf{P}} = -i\hbar\vec{\nabla}\,.$$

Чтобы записать в явном виде уравнение Шредингера, надо знать явный вид оператора Гамильтона $\hat{H}$. Он строится по принципу соответствия. Один из его аспектов гласит:

Если в классической механике некоторая динамическая величина есть функция каких-то других динамических величин, то при переходе к квантовой механике функциональная зависимость между величинами сохраняется.

Пример применения этого правила для написания оператора Гамильтона будет рассмотрен чуть ниже, а сейчас подведем некоторые итоги.

РЕЗЮМЕ

В квантовой механике волновая функция зависит от (обобщенных) координат q и времени t: $\psi = \psi\,(q, t)$, и ее эволюция определяется уравнением Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial\psi(q,t)}{\partial t} = \hat{H}\psi(q,t),$$

где $\hat{H}$ - оператор Гамильтона. Это - реализация принципа причинности. Если внешние поля не зависят явно от времени, то частные решения имеют вид

$$\psi\,(q, t) = \Theta(t)\cdot\psi\,(q),$$

причем функции ψ и Θ подчиняются уравнениям

$$\hat{H}\,\psi_E\,(q) = E\,\psi_E\,(q), \quad i\hbar\frac{d\Theta_E(t)}{dt} = E\Theta_E\,(t).$$

Первое из них есть уравнение на собственные значения оператора Гамильтона и называется *стационарным уравнением Шредингера*. Оно определяет энергетический спектр $\{E\}$ системы и собственные функции $\psi_E(q)$, т.е. функции состояний, в которых энергия имеет определенные значения E. Если найдены значения E, то можем решать второе уравнение:

$$\Theta_E\,(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}.$$

В результате получим набор состояний с волновыми функциями

$$\psi_E(q, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}\,\psi_E\,(q),$$

в которых энергия имеет определенные значения. Такие состояния называются *стационарными*. Они обобщают понятие боровских стационарных орбит. В стационарном состоянии плотность вероятности

$$\rho\,(q, t) = |\,\psi_E\,(q, t)\,|^2 = |\,\psi_E\,(q)\,|^2,$$

т.е. она не зависит от времени. Не зависят от времени и средние значения физических величин.

Рассмотрим теперь пример. Пусть частица движется во внешнем поле. В классической механике ее функция гамильтона есть

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + V(\mathbf{r},t).$$

В квантовой механике получим оператор Гамильтона

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(\mathbf{r},t) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(\mathbf{r},t).$$

Уравнение Шредингера будет записываться как

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

Стационарное уравнение Шредингера имеет вид:

$$\hat{H}\ \psi_E(\mathbf{r}) = E\,\psi_E(\mathbf{r}) \Rightarrow \{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\}\ \psi_E(\mathbf{r}) = E\,\psi_E(\mathbf{r})$$

(здесь уже считается, что V не зависит от времени, иначе разделение переменных не возможно).

Запишем уравнение, сопряженное уравнению Шредингера (УШ):

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

Умножая УШ слева на ψ^*, а сопряженное УШ - слева на ψ и производя вычитание, получим:

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

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

Величина

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

есть *плотность вероятности*. Введем вектор

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

чтобы записать в компактной форме полученное соотношение:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \mathrm{div}\ \mathbf{j} = 0.$$

Это есть уравнение непрерывности. Оно выражает *закон сохранения вероятности*. Поскольку ρ - плотность вероятности, то **j** следует интерпретировать как *плотность потока вероятности*.

В стационарном случае, когда V = V(**r**) волновые функции стационарных состояний имеют вид

$$\psi(\mathbf{r},t) = e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}\ \psi_E(\mathbf{r}),$$

где ψ_E подчиняется уже выписанному стационарному уравнению Шредингера. Для плотности вероятности и плотности потока вероятности получаем не зависящие от времени величины:

$$\rho = |\ \psi_E(\mathbf{r})|^2,\ \mathbf{j} = \frac{\hbar}{2\mu i}\left\{\psi_E^*(\mathbf{r})\vec{\nabla}\psi_E(\mathbf{r}) - \psi_E(\mathbf{r})\vec{\nabla}\psi_E^*(\mathbf{r})\right\}.$$