

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Б.И. Кочелаев

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ

(Конспект лекций, часть 1)

Казань 2009

УДК 530.145(075.8)

*Печатается по решению Редакционно-издательского совета ГОУ
ВПО «Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина»*

*Редакционно-издательского совета физического факультета
Протокол № 9 от 12 декабря 2009 г.*

*заседания кафедры теоретической физики
Протокол № 15 от 20 ноября 2009 г.*

Научный редактор:

доктор физ.-мат. наук, проф. Ю.Н. Прошин

Рецензент:

доктор физ.-мат. наук, проф. КГТУ В.А. Жихарев

Кочелаев Б.И.

Квантовая теория (часть 1). Конспект лекций / Б.И. Кочелаев –
Казань: Казанский государственный университет, 2009. – 100 с.

Это пособие является конспектом лекций первой части курса квантовой теории, который читается в течение двух семестров студентам третьего и четвертого курсов физического факультета Казанского университета. В этой части дано изложение физических основ и математического аппарата квантовой теории нерелятивистского движения одной частицы во внешнем поле и переходов между ее квантовыми состояниями. Большое внимание уделено деталям вывода всех результатов. Для изучения первой части курса необходимы знания в области математики и классической механики в объеме обычных университетских курсов. Пособие будет полезно и преподавателям, ведущим практические занятия со студентами по квантовой теории.

© Казанский государственный
университет, 2009
© Кочелаев Б.И., 2009

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемое вниманию читателя учебное пособие является конспектом лекций первой части курса квантовой теории, который читается в течение двух семестров студентам третьего и четвертого курсов физического факультета Казанского университета. В этом курсе дано изложение физических основ и математического аппарата квантовой теории нерелятивистского и квазирелятивистского движения одной частицы во внешнем поле, теории квантовых переходов, основ теории атома и химической связи, основ квантовой электродинамики.

Конспект лекций первой части состоит из шести разделов, согласованных с учебной программой. В них изложены основные понятия квантовой теории, теории представлений, дано описание эволюции квантовых состояний во времени, движения частицы в потенциальной яме, в центрально-симметричном поле и туннельного эффекта, изложена теория возмущений и теория квантовых переходов. Большое внимание уделено деталям вывода всех формул и результатов, что позволяет при необходимости изучать материал самостоятельно.

Для изучения первой части курса необходимы знания в области математики и классической механики в объеме обычных университетских курсов. Пособие будет также полезно преподавателям, ведущим практические занятия со студентами по квантовой теории.

Автор выражает глубокую благодарность Л.А. Ваккасовой и Ю.Н. Прошину за большую помощь в подготовке рукописи к печати.

Настоящее пособие написано при поддержке гранта № 2.1.1/2985 Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках программы "Развитие научного потенциала высшей школы".

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ

§1.1. Введение

На современном уровне познания физические явления, происходящие на атомном и субатомном масштабе, могут быть поняты только на основе квантовой теории. Само существование атомов и их свойства, химическая связь, взаимодействие света с веществом, прохождение электрона через кристалл и т.д. невозможно объяснить в рамках классической механики и электродинамики. В этом смысле квантовая теория является основой нашего понимания природных явлений, включая и те, которые традиционно относятся к химии, биологии и т.д.

Квантовые идеи радикально изменили фундаментальные понятия физики. К концу XIX века была создана единая картина мироздания. Во Вселенной существуют две категории объектов: вещество и излучение. Вещество состоит из корпускул, подчиняющихся законам механики Ньютона: состояние каждой частицы определяется в каждый момент времени ее координатой и скоростью, которые полностью описывают ее траекторию. Законы движения едины для микрочастиц и небесных тел. Трудности решения уравнений - чисто математические. Для большого числа частиц найден выход: достаточно вычислять средние значения динамических переменных (статистическая механика).

Излучение подчиняется законам электромагнитной теории Максвелла. Динамическими переменными являются векторы электрического и магнитного поля, заданные в каждой точке пространства. Их число бесконечно. В отличие от вещества излучение нельзя разделить на корпускулы. Для излучения характерны волновые процессы – дифракция, интерференция.

При обнаружении новых объектов, явлений уравнения для динамических переменных усложнялись, увеличивалось их число, но в целом *доктрина классической физики не менялась*: все динамические переменные в каждый момент времени имеют определенное значение, эволюция системы во времени полностью задана, если известно ее состояние в начальный момент. Теория относительности Эйнштейна (1905) привела к пересмотру понятий пространства и времени, но не изменила доктрины классической физики.

В начале XX века стали появляться экспериментальные факты, которые наносили удары по самой доктрине классической физики.

Спектр излучения черного тела. Электромагнитная теория Максвелла оказалась бессильной объяснить спектральный состав излучения абсолютно черного тела. Это побудило Планка в 1900 году выдвинуть гипотезу квантования энергии электромагнитной волны: испускание и поглощение света происходит дискретными порциями – *квантами*; их энергия E пропорциональна частоте света ω

$$E = \hbar\omega.$$

Здесь появилась новая универсальная константа \hbar - *постоянная Планка*.

Фотоэлектрический эффект. Облучение металла в пустоте ультрафиолетовым светом приводит к испусканию электронов. Их количество прямо пропорционально интенсивности света, а их скорость от нее не зависит (только от частоты). Это явление стимулировало Эйнштейна в 1905 г. усовершенствовать гипотезу Ньютона о корпускулярной природе света на основе идеи Планка о квантовании энергии: свет является потоком частиц (фотонов) с энергией $E = \hbar\omega$. Тогда кинетическая энергия выбитого фотоном электрона, преодолевшего энергетический барьер W , должна быть равна

$$\frac{mv^2}{2} = \hbar\omega - W$$

в согласии с экспериментом. С точки зрения классической физики электрон испускается лишь после того, как накопил энергию света до величины $\hbar\omega$. Однако, опыт говорил о том, что электроны испускаются сразу. Тем не менее потребовалось почти двадцать лет, чтобы доказать существование фотона как независимой частицы в

эффекте Комптона (1924).

Опыт Штерна и Герлаха (1922). На атом с магнитным моментом μ в магнитном поле, характеризуемом напряженностью \mathbf{H} , действует сила $\mathbf{F} = \text{grad } \mu\mathbf{H}$. Вследствие прецессии магнитного момента (пусть \mathbf{H} направлено вдоль оси z) компоненты μ_x и μ_y усредняются, так что сила \mathbf{F} направлена вдоль оси z . Оказалось, что после пропускания пучка атомов через полюса магнита получается не вытянутый вдоль оси z один пучок (в соответствии с хаотическим распределением компоненты μ_z), а дискретные расщепившиеся пучки! Это означало, что компонента магнитного момента μ_z имеет дискретный ряд значений.

Дифракция электронов на кристалле (1927-28). Прошедший через кристалл пучок моноэнергетических электронов дает дифракционную картину подобно рентгеновским лучам, явно проявляя волновые свойства. Может электрон просто волна? Но при уменьшении интенсивности потока выяснилось, что темные дифракционные полосы состоят из точек, причем можно добиться одной точки. Она появляется в разных местах темной полосы, но где именно - предсказать нельзя. Этот эксперимент блестяще подтвердил гипотезу Де Бройля, выдвинутую им в 1923 году: все материальные частицы подобно фотонам могут обладать волновыми свойствами.

Выводы:

- а) Микрообъекты (частицы, фотоны) проявляют себя в двух, казалось бы несовместимых, аспектах: как волна и как частица с определенной энергией и импульсом.
- б) Движение микрообъектов подчиняется вероятностным законам.
- в) Некоторые динамические переменные могут принимать лишь дискретные значения.

§1.2. Принцип неопределенности

Как уже говорилось во Введении, в классической механике состояние частицы в любой момент времени определяется ее координатой \mathbf{r} и импульсом \mathbf{p} , которые полностью определяют ее траекторию. Опыт для микрообъектов иной: производя измерения в

совершенно одинаковых условиях, мы получаем разные значения для динамических переменных (например, координаты или импульса), Однако, *распределения этих значений для каждой серии одинаковы.*

В квантовой теории понятие классической траектории следует заменить понятием *состояния*. Квантовое состояние частицы характеризуется волновой функцией $\psi(\mathbf{r}, t)$, которая содержит всю возможную информацию о частице. Например, вероятность обнаружить частицу в объеме $dxdydz \equiv d^3r$ вблизи точки \mathbf{r} равна $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r$, т.е. введенная волновая функция интерпретируется как амплитуда вероятности нахождения частицы в момент времени t в точке \mathbf{r} . Если существование частицы в какой либо точке пространства является достоверным событием, то проинтегрировав это выражение по всему пространству, мы должны получить единицу:

$$\int |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r = 1. \quad (1.1)$$

Это означает, что $\psi(\mathbf{r}, t)$ должна быть, вообще говоря, квадратично интегрируемой функцией. Согласно гипотезе де Бройля свободной частице с энергией E и импульсом \mathbf{p} следует сопоставить плоскую волну:

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t) = ce^{i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega t}; \quad E = \hbar\omega, \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}. \quad (1.2)$$

Если частица находится в ящике объемом V , то

$$\int |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3\mathbf{r} = |c|^2 \int_V d^3\mathbf{r} = 1. \quad |c| = \frac{1}{\sqrt{V}}.$$

В общем случае движения частицы во внешних полях (например, электрона в атоме) ее квантовое состояние может характеризоваться сложной комплексной волновой функцией нескольких переменных (включая, например, спин в случае электрона). Следует подчеркнуть, что $\psi(\mathbf{r}, t)$ - не реальное физическое поле, а поле информации (если считать, что электрон реально размазан в некоторой области пространства, то сведение его в какой-то момент времени в точку на экране противоречит конечности скорости распространения реальных объектов).

К какому типу функций должна относиться введенная волновая функция? Рассмотрим класс непрерывных, бесконечно дифференцируемых функций действительного переменного $x \in (-\infty, \infty)$.

а) Определим скалярное произведение функций $\psi(x)$ на $\varphi(x)$:

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^*(x) \psi(x) dx. \quad (1.3)$$

Мы используем здесь обозначения Дирака, которые отличаются от принятых в математике. Если $\langle \varphi | \psi \rangle = 0$, то функции ортогональны.

б) Величина $\|\psi\| = \sqrt{\langle \psi | \psi \rangle}$ является конечной и называется нормой функции. Множество функций, на котором определены скалярное произведение а) и норма б) является гильбертовым пространством. Т.о. волновые функции принадлежат гильбертову пространству, т.к. распределение вероятностей должно быть непрерывным, и должна существовать норма. В общем случае волновая функция зависит от совокупности координат квантовой системы.

§1.3. Принцип суперпозиции

Обозначим всю совокупность координат квантовой системы одним символом ξ . Если квантовая система может находиться в состояниях, описываемых волновыми функциями $\psi_1(\xi, t)$ и $\psi_2(\xi, t)$, то она может быть и в состоянии

$$\psi(\xi, t) = c_1 \psi_1(\xi, t) + c_2 \psi_2(\xi, t), \quad (1.4)$$

где c_1 и c_2 – некоторые константы (могут быть комплексными). Это утверждение является содержанием принципа суперпозиции состояний. Важным следствием принципа суперпозиции является линейность по ψ всех уравнений, которым удовлетворяет волновая функция.

Пример 1. Пусть частица может находиться в состояниях с определенным значением импульса \mathbf{p}_1 и \mathbf{p}_2 :

$$\psi_1(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{p}_1 \mathbf{r} / \hbar}, \quad \psi_2(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{p}_2 \mathbf{r} / \hbar}. \quad (1.5)$$

Тогда возможно состояние

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} (c_1 e^{i\mathbf{p}_1 \mathbf{r}/\hbar} + c_2 e^{i\mathbf{p}_2 \mathbf{r}/\hbar}); \quad |c_1|^2 + |c_2|^2 = 1, \quad (1.6)$$

в котором импульс не имеет определенного значения. Результатом измерения импульса в одинаковых условиях будет значение либо \mathbf{p}_1 , либо \mathbf{p}_2 .

Принцип суперпозиции позволяет утверждать, что возможно и более общее состояние в виде волнового пакета. Например, если свободная частица движется в одномерном ящике длиной L с периодическими граничными условиями $\psi_p(x+L) = \psi_p(x)$, то должны выполняться условия

$$e^{ip(x+L)/\hbar} = e^{ipx/\hbar}, \quad p_n L = 2\pi\hbar n, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Значения импульса становятся дискретными. В этом случае волновой пакет может быть записан в виде суммы всех волн:

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_n c_n e^{ip_n x/\hbar}, \quad \sum_n |c_n|^2 = 1. \quad (1.7)$$

Пример 2. Пусть магнитный момент частицы может принимать лишь два направления относительно оси z : вверх и вниз (\uparrow, \downarrow). Тогда возможно состояние

$$\psi = c_1 \psi_{\uparrow} + c_2 \psi_{\downarrow},$$

в котором проекция магнитного момента частицы на ось z не имеет никакого определенного значения. При каждом измерении будет обнаружена одна из этих проекций, но какая именно предсказать невозможно.

Если квантовая система состоит из двух невзаимодействующих частей, то состояние каждой из них может быть описано волновыми функциями $\psi_1(\xi_1, t)$ и $\psi_2(\xi_2, t)$, и вероятности координат первой системы ξ_1 не зависят от вероятностей координат второй системы ξ_2 . Отсюда следует, что распределение вероятностей координат всей системы должно быть равно произведению вероятностей для ее частей, и ее волновая функция $\psi_{12}(\xi_1, \xi_2, t)$ может быть представлена в виде произведения волновых функций ее частей:

$$\psi_{12}(\xi_1, \xi_2, t) = \psi_1(\xi_1, t) \cdot \psi_2(\xi_2, t). \quad (1.8)$$

§1.4. Операторы динамических переменных

Если известно распределение вероятностей некоторой физической величины, то нетрудно вычислить ее среднее значение в соответствии со стандартными правилами теории вероятностей. Например, среднее значение координаты частицы в одномерном пространстве равно:

$$\langle x \rangle = \int x |\psi(x)|^2 dx = \int \psi^*(x) x \psi(x) dx = \langle \psi | x \psi \rangle. \quad (1.9)$$

На языке волновых функций это вычисление свелось согласно уравнению (1,4) к определению скалярного произведения функции $x\psi(x)$ и $\psi(x)$. Первую из них можно представить как результат действия оператора координаты \hat{x} на вторую:

$$\hat{x}\psi(x) = x\psi(x), \quad (1.10)$$

которое заключается в этом случае в простом умножении функции на ее координату. Результат (1.9) можно записать как среднее по данному состоянию от оператора координаты, используя обозначения Дирака:

$$\langle x \rangle = \langle \psi | \hat{x} | \psi \rangle = \int dx \psi^*(x) \hat{x} \psi(x). \quad (1.11)$$

В квантовой теории это выражение для вычисления средних значений физических величин является вполне общим. Прежде, чем сформулировать это утверждение в общем виде, рассмотрим еще два примера, а именно среднее значение x -компоненты импульса в состояниях (1.2) и (1.6). В первом случае, согласно де Бройлю, волновая функция (1.2) описывает движение свободной частицы с определенным значением импульса, поэтому значение p_x должно быть ответом на поставленный вопрос. Заметим, что оператор дифференцирования по координате не меняет зависимости этой функции от координаты, и можно ввести оператор \hat{p}_x , действие которого на волновую функцию свободной частицы сводится к ее умножению на значение ее импульса:

$$\hat{p}_x \psi_p(\mathbf{r}, t) = \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) c e^{i(\mathbf{p}\mathbf{r} - Et)/\hbar} = p_x \psi_p(\mathbf{r}, t). \quad (1.12)$$

Используя (1.12), среднее значение x -компоненты импульса в этом состоянии можно записать подобно (1.11):

$$\langle \psi_{\mathbf{p}} | \hat{p}_x | \psi_{\mathbf{p}} \rangle = \int_V d^3 r \psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{p}, t) \hat{p}_x \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{p}, t) = p_x \int_V d^3 r |\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{p}, t)|^2 = p_x, \quad (1.13)$$

как и должно быть. В случае состояния (1.6) мы имеем:

$$\hat{p}_x \psi(x) = \hat{p}_x \frac{1}{\sqrt{V}} (c_1 e^{ip_1 r/\hbar} + c_2 e^{ip_2 r/\hbar}) = \frac{1}{\sqrt{V}} (c_1 p_{1x} e^{ip_1 r/\hbar} + c_2 p_{2x} e^{ip_2 r/\hbar}).$$

Подставляя этот результат в формулу, подобную (1.13), получаем:

$$\langle \psi | \hat{p}_x | \psi \rangle = \int_V d^3 r \psi^*(\mathbf{r}) \hat{p}_x \psi(\mathbf{r}) = |c_1|^2 p_{1x} + |c_2|^2 p_{2x}. \quad (1.14)$$

Мы не приводим вычисление интегралов, поскольку результат (1.14) можно получить сразу из общих соотношений (см. §1.5). Смысл полученного выражения заключается в том, что проведя серию измерений x -компоненты импульса, мы обнаружим значение p_{1x} с вероятностью $|c_1|^2$, а значение p_{2x} с вероятностью $|c_2|^2$.

В трехмерном пространстве общее выражение для оператора импульса имеет вид

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla = -i\hbar \left(\mathbf{e}_1 \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{e}_2 \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{e}_3 \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad (1.15)$$

где введены единичные вектора (орты) $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$, направленные вдоль координатных осей. Это выражение не связано с конкретной волновой функцией, а является следствием однородности пустого пространства.

Таким образом, в квантовой теории каждой физической величине F сопоставляется оператор \hat{F} , действующий на волновые функции $\psi(\xi)$. В общем случае для среднего значения любой динамической переменной \hat{F} и волновой функции $\psi(\xi)$ имеем:

$$\langle \hat{F} \rangle = \langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle = \int d\xi \psi^*(\xi) \hat{F} \psi(\xi). \quad (1.16)$$

Подчеркнем, что оператор действует на волновую функцию, которая стоит вслед за ним. Порядок записи операторов и функций следует обязательно соблюдать!

§1.5. Свойства операторов

а) **Линейные операторы.** Принцип суперпозиции накладывает определенные ограничения на свойства операторов физических величин. В результате действия оператора \hat{F} на волновую функцию $\psi(\xi)$ мы получаем новую функцию:

$$\hat{F}\psi(\xi) = \chi(\xi), \quad (1.17)$$

которая также должна удовлетворять принципу суперпозиции. Это означает, что оператор \hat{F} должен обладать свойствами:

$$\begin{aligned} \hat{F}(\psi_1 + \psi_2) &= \hat{F}\psi_1 + \hat{F}\psi_2, \\ \hat{F}c\psi &= c\hat{F}\psi. \end{aligned} \quad (1.18)$$

Такие операторы называются линейными.

б) **Транспонированные операторы.** Как уже говорилось, в интегралах вида (1.16) оператор действует только на функцию $\psi(\xi)$, и получившаяся функция умножается на стоящую перед ним. Введем определение нового оператора для того же значения интеграла, но в котором роли волновых функций поменялись:

$$\int d\xi \chi(\xi) \hat{F}\psi(\xi) = \int d\xi \psi(\xi) \tilde{\hat{F}}\chi(\xi). \quad (1.19)$$

Этот оператор $\tilde{\hat{F}}$ называется транспонированным по отношению к \hat{F} .

в) **Сопряженные операторы.** Запишем определение (1.16) среднего значения некоторого линейного оператора \hat{G} :

$$\langle g \rangle = \langle \psi | \hat{G} | \psi \rangle = \int d\xi \psi^*(\xi) \hat{G}\psi(\xi) \quad (1.20)$$

и допустим, что оно оказалось комплексным. Введем определение сопряженного оператора \hat{G}^+ , среднее значение которого является комплексно сопряженным по отношению к (1.20):

$$\int d\xi \psi^*(\xi) \hat{G}^+\psi(\xi) = \langle g \rangle^*. \quad (1.21)$$

С другой стороны, этот же результат можно получить, взяв комплексно сопряженное выражение от интеграла (1.20):

$$\langle g \rangle^* = \int d\xi \psi(\xi) \hat{G}^* \psi^*(\xi) = \int d\xi \psi^*(\xi) \tilde{G}^* \psi(\xi), \quad (1.22)$$

где мы использовали определение транспонированного оператора (1.19). Сравнивая (1.22) с (1.21) мы заключаем, что *сопряженный оператор* по отношению к данному \hat{G} получается после двух операций: *комплексного сопряжения и транспонирования*:

$$\hat{G}^+ = \tilde{G}^* . \quad (1.23)$$

г) **Самосопряженные операторы.** Наблюдаемое среднее значение физической величины должно быть вещественным. Это накладывает дополнительное ограничение на свойства оператора физической величины. Очевидно, что формальное комплексное сопряжение вещественной величины не может изменить ее значение. Поэтому указанное дополнительное ограничение на свойства оператора физической величины мы получим из условия $\langle g \rangle^* = \langle g \rangle$. В интегральном виде это дает:

$$\int d\xi \psi^*(\xi) \hat{G} \psi(\xi) = \int d\xi \psi(\xi) \hat{G}^* \psi^*(\xi) = \int d\xi \psi^*(\xi) \tilde{G}^* \psi(\xi).$$

В силу произвольности волновой функции это равенство приводит к соотношению

$$\tilde{G}^* \equiv \hat{G}^+ = \hat{G} . \quad (1.24)$$

Такие операторы называются *самосопряженными* (их называют также *эрмитовыми*). Следовательно, операторы физических величин должны быть самосопряженными. Полезно заметить, что из (1.24) следует также соотношение для самосопряженных операторов $\tilde{G} = \hat{G}^*$.

§1.6. Сложение и умножение операторов

Действие суммы операторов на волновую функцию приводит к сумме функций, получившихся от действия каждого из операторов:

$$(\hat{F} + \hat{G})\psi(\xi) = \hat{F}\psi(\xi) + \hat{G}\psi(\xi). \quad (1.25)$$

Произведение операторов действует на волновую функцию последовательно:

$$\hat{F}\hat{G}\psi(\xi) = \hat{F}\{\hat{G}\psi(\xi)\}. \quad (1.26)$$

Порядок действия операторов является существенным. Разность произведений операторов, умноженных в разной последовательности, называют *коммутатором*, который обозначают квадратными скобками:

$$\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} = [\hat{F}, \hat{G}]. \quad (1.27)$$

Если коммутатор равен нулю, то такие операторы называют коммутирующими.

Произведение двух самосопряженных операторов оказывается самосопряженным оператором *только в случае коммутирующих операторов*. Чтобы доказать это, рассмотрим среднее значение произведения двух самосопряженных операторов:

$$\langle \psi | \hat{F}\hat{G} | \psi \rangle = \int d\xi \psi^* \hat{F}(\hat{G}\psi) = \int d\xi (\hat{G}\psi)(\tilde{F}\psi^*) = \int d\xi (\tilde{F}\psi^*)(\hat{G}\psi). \quad (1.28)$$

В первом равенстве мы подчеркнули, что оператор \hat{F} действует на функцию $\hat{G}\psi$ (для упрощения записи аргументы функций всюду опущены). Во втором равенстве мы перенесли действие оператора \hat{F} на функцию ψ^* с помощью операции транспонирования. В результате получилось простое произведение функций, которые в последнем равенстве переставлены местами. Теперь мы перенесем действие оператора \hat{G} с функции ψ на функцию, стоящую перед ним:

$$\int d\xi (\tilde{F}\psi^*)(\hat{G}\psi) = \int d\xi \psi \tilde{G}\tilde{F}\psi^* = \int d\xi \psi \hat{G}^* \hat{F}^* \psi^*,$$

где во втором равенстве использовано свойство самосопряженных операторов (1.24). После перенесения действия произведения операторов с функции ψ^* на ψ и сравнения с (1.28) получаем:

$$\int d\xi \psi (\hat{G}\hat{F})^* \psi^* = \int d\xi \psi^* (\hat{G}\hat{F})^+ \psi = \int d\xi \psi^* \hat{F}\hat{G} \psi. \quad (1.29)$$

Следовательно, для самосопряженных операторов выполняется соотношение

$$(\hat{G}\hat{F})^+ = \hat{F}\hat{G}, \quad (1.30)$$

откуда следует высказанное утверждение, которое требовалось доказать.

Нетрудно убедиться, что симметризованная линейная комбинация произведений двух самосопряженных операторов является самосопряженным оператором:

$$(\hat{F}\hat{G} + \hat{G}\hat{F})^+ = (\hat{F}\hat{G})^+ + (\hat{G}\hat{F})^+ = \hat{G}\hat{F} + \hat{F}\hat{G}. \quad (1.31)$$

Антисимметричная комбинация приводит к изменению знака:

$$(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})^+ = (\hat{F}\hat{G})^+ - (\hat{G}\hat{F})^+ = -(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F}). \quad (1.32)$$

Операторы, меняющие знак при эрмитовом сопряжении, называются антиэрмитовыми.

§1.7. Собственные функции и собственные значения эрмитовых операторов

Рассмотрим среднеквадратичное отклонение от среднего значения самосопряженного (эрмитова) оператора \hat{F} в некотором состоянии с волновой функцией $\psi(\xi)$:

$$\langle (\hat{F} - \langle \hat{F} \rangle)^2 \rangle = \langle \hat{F}^2 \rangle - \langle \hat{F} \rangle^2. \quad (1.33)$$

Все средние значения здесь вычисляются по общему правилу (1.16). Опустив для простоты аргументы функций, имеем:

$$\begin{aligned} \langle \psi | (\hat{F} - \langle \hat{F} \rangle)^2 | \psi \rangle &= \int d\xi \psi^* (\hat{F} - \langle \hat{F} \rangle) (\hat{F} - \langle \hat{F} \rangle) \psi = \\ &= \int d\xi (\hat{F} - \langle \hat{F} \rangle) \psi (\hat{F} - \langle \hat{F} \rangle)^* \psi^* = \int d\xi |(\hat{F} - \langle \hat{F} \rangle) \psi|^2 \geq 0. \end{aligned}$$

Во второй строке записан результат транспонирования первого из операторов. Если интеграл от квадрата модуля записанного выражения равен нулю для некоторой волновой функции $\psi_f(\xi)$, то это выражение тоже равно нулю:

$$(\hat{F} - \langle \hat{F} \rangle) \psi_f(\xi) = 0. \quad (1.34)$$

Смысл полученного результата заключается в том, что поскольку средне-квадратичное отклонение физической величины F в данном состоянии равно нулю, то она имеет определенное, *собственное значение*, а соответствующая волновая функция называется *собственной функцией*. Обозначив $\langle \hat{F} \rangle = f$, перепишем уравнение (1.34) в виде

$$\hat{F}\psi_f(\xi) = f\psi_f(\xi), \quad (1.35)$$

которое называется *уравнением на собственные функции и собственные значения* оператора \hat{F} . Т.о. физическая величина, описываемая оператором \hat{F} , обладает с достоверностью определенным значением f только в том случае, когда состояние системы определяется волновой функцией $\psi_f(\xi)$, являющейся собственной функцией этого оператора.

Покажем, что собственные значения эрмитова оператора вещественны. Умножим уравнение (1.35) слева на ψ_f^* , затем проинтегрируем и вычтем комплексно сопряженное выражение:

$$\int d\xi \psi_f^* \hat{F} \psi_f - \int d\xi \psi_f \hat{F}^* \psi_f^* = (f - f^*) \int d\xi |\psi_f|^2. \quad (1.36)$$

Левая часть уравнения равна нулю, поскольку второе слагаемое сводится к первому после операции транспонирования и использования самосопряженности оператора \hat{F} . Так как интеграл в правой части уравнения не равен нулю, мы получаем соотношение $f - f^* = 0$, которое является условием вещественности.

Уравнение (1.35) может иметь не одно решение с разными собственными функциями и соответствующими собственными значениями. Набор всех значений f называют *спектром собственных значений*, который может быть дискретным или непрерывным.

§1.8. Свойства собственных функций эрмитовых операторов, имеющих дискретный спектр

Рассмотрим случай дискретного невырожденного спектра оператора \hat{F} , т.е. каждому собственному значению f_n принадлежит одна собственная функция $\psi_n(\xi)$.

а) **Ортогональность.** Запишем уравнения (1.35) для двух различных собственных значений f_n и f_m , взяв от второго комплексно сопряженное выражение:

$$\begin{aligned}\hat{F}\psi_n(\xi) &= f_n\psi_n(\xi), \\ \hat{F}^*\psi_m^*(\xi) &= f_m\psi_m^*(\xi).\end{aligned}$$

Первое уравнение умножим слева на функцию $\psi_m^*(\xi)$, второе – на $\psi_n(\xi)$, затем проинтегрируем и вычтем из первого уравнения второе:

$$\int d\xi \psi_m^*(\xi)\hat{F}\psi_n(\xi) - \int d\xi \psi_n(\xi)\hat{F}^*\psi_m^*(\xi) = (f_n - f_m) \int d\xi \psi_m^*(\xi)\psi_n(\xi).$$

Левая часть уравнения равна нулю, поскольку вычитаемое сводится к первому интегралу после операции транспонирования. Учитывая неравенство $f_n \neq f_m$, получаем

$$\int d\xi \psi_m^*(\xi)\psi_n(\xi) = \langle \psi_m | \psi_n \rangle = 0, \quad f_m \neq f_n.$$

Объединяя это уравнение с условием нормировки волновой функции на единицу, заключаем что собственные функции *ортонормированны*:

$$\int d\xi \psi_m^*(\xi)\psi_n(\xi) = \langle \psi_m | \psi_n \rangle = \delta_{mn}, \quad (1.37)$$

где справа стоит обычный символ Кронекера, который равен $\delta_{mn} = 1$ ($m = n$), и $\delta_{mn} = 0$ ($m \neq n$).

Если данному собственному значению принадлежит несколько собственных функций, то это значение называют *вырожденным*. В этом случае можно построить ортонормированные функции, используя принцип суперпозиции. Покажем это на примере двукратного вырождения, когда собственному значению f_n принадлежат две собственные нормированные функции ψ_{n1}, ψ_{n2} , причем они не ортогональны:

$$\int d\xi \psi_{n1}^*(\xi)\psi_{n2}(\xi) = S \neq 0.$$

Выберем новую пару функций:

$$\varphi_{n1} = \psi_{n1}, \quad \varphi_{n2} = c_1\psi_{n1} + c_2\psi_{n2}.$$

Потребуем, чтобы они были ортогональны:

$$\int d\xi \varphi_{n1}^*(\xi)\varphi_{n2}(\xi) = c_1 + c_2S = 0.$$

Второе соотношение получим из условия нормировки:

$$\int d\xi |\varphi_{n2}|^2 = |c_1|^2 + |c_2|^2 + c_1 c_2^* S + c_1^* c_2 S^* = 1.$$

В результате имеем ортонормированные функции:

$$\int d\xi \varphi_{n\alpha}^*(\xi) \varphi_{n\alpha'}(\xi) = \delta_{\alpha\alpha'}. \quad (1.38)$$

В дальнейшем мы будем использовать, как правило, ортонормированную систему собственных функций.

б) **Разложение произвольной функции по базису.** Пусть $\psi_1(\xi) \dots \psi_N(\xi)$ - совокупность всех собственных функций данного эрмитова оператора. Они образуют *полную* систему функций. Это означает, что любая функция $\Psi(\xi)$ от тех же переменных и удовлетворяющая тем же граничным условиям является обязательно линейной комбинацией указанных функций:

$$\Psi(\xi) = \sum_{n=1}^N c_n \psi_n(\xi). \quad (1.39)$$

Коэффициенты можно вычислить однозначно. Умножим слева на ψ_m^* и проинтегрируем:

$$\int \psi_m^*(\xi) \Psi(\xi) d\xi = \sum_{n=1}^N c_n \int \psi_m^*(\xi) \psi_n(\xi) d\xi = \sum_{n=1}^N c_n \delta_{mn} = c_m; \quad (1.40)$$

$$c_n = \langle \psi_n | \Psi \rangle = \int \psi_n^*(\xi) \Psi(\xi) d\xi$$

в) **Условие полноты системы собственных функций.** Подставим в (1.39) выражение (1.40) и поменяем порядок суммирования и интегрирования:

$$\Psi(\xi) = \sum_{n=1}^N \int d\xi' \psi_n^*(\xi') \Psi(\xi') \psi_n(\xi) = \int d\xi' \Psi(\xi') \sum_{n=1}^N \psi_n^*(\xi') \psi_n(\xi). \quad (1.41)$$

В этом уравнении функция Ψ фигурирует слева и справа, поэтому для совместности уравнения необходимо, чтобы набор собственных функций удовлетворял соотношению:

$$\sum_{n=1}^N \psi_n^*(\xi') \psi_n(\xi) = \delta(\xi' - \xi). \quad (1.42)$$

Соотношение (1.42) является условием полноты (или замкнутости) набора собственных функций $\psi_n(\xi)$.

В (1.42) введена обобщенная δ -функция Дирака, которая определяется интегральным соотношением:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx' \Phi(x') \delta(x' - x) = \Phi(x), \quad (1.43)$$

где $\Phi(x)$ - произвольная функция. В частном случае $\Phi(x) \equiv 1$ имеем

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx' \delta(x' - x) = 1.$$

δ -функция может быть представлена в явном виде различными функциями, в частности:

$$\delta(x) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\pi} \frac{\varepsilon}{x^2 + \varepsilon^2}, \quad (1.44a)$$

$$\delta(x) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \frac{\sin(xt)}{xt}, \quad (1.44б)$$

$$\delta(x) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \frac{\sin^2(xt)}{x^2 t}, \quad (1.44в)$$

Отсюда видно, что она равна нулю при $x \neq 0$ и обращается в бесконечность при $x = 0$. δ -функция обладает также следующими свойствами:

$$\delta(-x) = \delta(x); \quad \delta(cx) = \frac{1}{|c|} \delta(x); \quad x\delta(x) = 0. \quad (1.45)$$

в) **Физический смысл коэффициентов c_n .** В произвольном состоянии $\Psi(\xi)$, которое не является собственной функцией оператора \hat{F} , измерение не даст определенного значения. При повторных измерениях \hat{F} будет принимать различные значения из набора f_n . Многократные измерения позволят найти среднее

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle &= \sum_{nm} \int d\xi c_n^* \psi_n^*(\xi) \hat{F} c_m \psi_m(\xi) = \\ &= \sum_{nm} c_n^* c_m f_m \int d\xi \psi_n^*(\xi) \psi_m(\xi) = \sum_{nm} c_n^* c_m f_m \delta_{nm} = \sum_n |c_n|^2 f_n. \end{aligned} \quad (1.46)$$

Условие нормировки функции $\Psi(\xi)$ дает:

$$\begin{aligned}\langle \Psi | \Psi \rangle &= \int d\xi \Psi^*(\xi) \Psi(\xi) = \\ &= \int d\xi \sum_{nm} c_n^* c_m \psi_n^*(\xi) \psi_m(\xi) = \sum_{nm} c_n^* c_m \delta_{nm} = \sum_{nm} |c_n|^2 = 1.\end{aligned}\quad (1.47)$$

Т.о. из (1.47) следует, что $|c_n|^2$ имеет смысл вероятности получить значение f_n для динамической переменной \hat{F} в состоянии $\Psi(\xi)$.

Следует подчеркнуть, что это состояние не является статистической смесью (ансамблем) состояний $\psi_n(\xi)$ с весами $|c_n|^2$; такая интерпретация ошибочна, она игнорирует эффекты интерференции, принцип суперпозиции. Чтобы выявить эту ошибку, рассмотрим среднее значение некоторой физической величины \hat{A} , для которой $\psi_n(\xi)$ не является собственной функцией. Среднее значение этой наблюдаемой в состоянии $\psi_n(\xi)$ равно

$$\langle \psi_n | \hat{A} | \psi_n \rangle = \int d\xi \psi_n^*(\xi) \hat{A} \psi_n(\xi). \quad (1.48)$$

Каково среднее значение величины \hat{A} в состоянии $\Psi(\xi)$? С точки зрения статистической смеси состояний оно должно быть равно сумме значений (1.48) с весами $|c_n|^2$. Но это не так. Согласно правилам квантовой теории среднее значение равно

$$\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \int d\xi \sum_{nm} c_n^* c_m \psi_n^*(\xi) \hat{A} \psi_m(\xi) = \sum_{nm} c_n^* c_m \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_m \rangle. \quad (1.49)$$

Учитывая самосопряженность (эрмитовость) оператора \hat{A} этот результат можно записать как

$$\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \sum_n |c_n|^2 \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_n \rangle + 2 \operatorname{Re} \sum_{n>m} c_n^* c_m \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_m \rangle. \quad (1.50)$$

Второе слагаемое здесь учитывает интерференционные эффекты.

Отметим, что величины $\langle \psi_n | \hat{A} | \psi_m \rangle = A_{nm}$ называют *матричными элементами* оператора \hat{A} , о которых будет подробнее говориться в разделе §3.3.

г) **Геометрическая интерпретация.** Разложение (1.39) аналогично разложению обычного вектора \mathbf{a} в трехмерном пространстве по единичным векторам вдоль координатных осей:

$$\mathbf{a} = a_1 \mathbf{e}_1 + a_2 \mathbf{e}_2 + a_3 \mathbf{e}_3.$$

Заметим, что скалярное произведение волновой функции (1.39) и другой функции $\Phi(\xi)$, разложенной по тому же базису

$$\Phi(\xi) = \sum_{n=1}^N v_n \psi_n(\xi), \quad v_n = \int d\xi \psi_n^*(\xi) \Phi(\xi)$$

принимает вид

$$\langle \Psi | \Phi \rangle = \int d\xi \sum_{n=1}^N c_n^* \psi_n^*(\xi) \sum_{m=1}^N v_m \psi_m(\xi) = \sum_{n=1}^N c_n^* v_n. \quad (1.51)$$

Это выражение можно интерпретировать как обобщение скалярного произведения векторов \mathbf{a} и \mathbf{b} в обычном трехмерном пространстве:

$$\mathbf{ab} = a_1 b_1 + a_2 b_2 + a_3 b_3.$$

§1.9. Свойства собственных функций эрмитовых операторов, имеющих непрерывный спектр

Пусть имеем

$$\hat{F} \psi_f(\xi) = f \psi_f(\xi), \quad (1.52)$$

где f может принимать непрерывный ряд значений (нумерация теряет смысл). Обобщим свойства функций $\psi_f(\xi)$ по аналогии с дискретным спектром.

а) **Начнем с полноты базиса функций.** Будем считать, что произвольную нормированную функцию $\Psi(\xi)$ мы можем разложить по $\psi_f(\xi)$. Так как спектр собственных значений f непрерывен, то вместо суммы - интеграл:

$$\Psi(\xi) = \int c_f \psi_f(\xi) df. \quad (1.53)$$

Условие нормировки должно иметь вид

$$\int |\Psi(\xi)|^2 d\xi = 1 = \int |c_f|^2 df, \quad (1.54)$$

т.е. $|c_f|^2 df$ имеет смысл вероятности того, что динамическая переменная \hat{F} имеет значение f , точнее, лежит в интервале $f, f + df$.

Как найти коэффициенты разложения c_f ? Подставим (1.53) для комплексно-сопряженной функции $\Psi^*(\xi)$ в левую часть условия нормировки (1.54) и вычтем из нее правую часть:

$$\begin{aligned} & \int d\xi \int df c_f^* \psi_f^*(\xi) \Psi(\xi) - \int df c_f^* c_f = \\ & = \int df c_f^* \left\{ \int d\xi \psi_f^*(\xi) \Psi(\xi) - c_f \right\} = 0. \end{aligned}$$

Для выполнения равенства необходимо (учитывая произвольность Ψ), чтобы подынтегральная функция обращалась в нуль:

$$c_f = \int \psi_f^*(\xi) \Psi(\xi) d\xi = \langle \psi_f | \Psi \rangle, \quad (1.55)$$

что совпадает с выражением (1.40) для дискретного спектра. Условие полноты базиса собственных функций получается после подстановки (1.55) в разложение (1.53). Поменяв затем порядок интегрирования, получим:

$$\Psi(\xi) = \int df \int d\xi' \psi_f^*(\xi') \Psi(\xi') \psi_f(\xi) = \int d\xi' \Psi(\xi') \int df \psi_f^*(\xi') \psi_f(\xi).$$

Отсюда непосредственно приходим к соотношению, подобному (1.42) в случае дискретного спектра:

$$\int \psi_f^*(\xi') \psi_f(\xi) df = \delta(\xi' - \xi). \quad (1.56)$$

б) Ортогональность. Подставим в (1.55) разложение (1.53):

$$c_f = \int d\xi \psi_f^*(\xi) \int df' c_{f'} \psi_{f'}(\xi) = \int df' c_{f'} \int d\xi \psi_f^*(\xi) \psi_{f'}(\xi).$$

Чтобы это равенство имело место, необходимо, чтобы выполнялось соотношение

$$\int d\xi \psi_f^*(\xi) \psi_{f'}(\xi) = \langle \psi_f | \psi_{f'} \rangle = \delta(f - f'), \quad (1.57)$$

где $\delta(f - f')$ - функция Дирака, определенная выше (1.43). Очевидно, что это уравнение выражает ортогональность собственных функций, однако при $f = f'$ норма функции обращается в бесконечность, а не в единицу, как это было в случае дискретного спектра (1.37). В этом смысле собственные функции операторов с непрерывным спектром принадлежат *обобщенному* пространству Гильберта.

Пример. Собственная функция оператора импульса свободной частицы, движущейся вдоль оси x с определенным импульсом p , имеет вид $\psi_p(x) = C e^{ipx/\hbar}$. Если пространство бесконечно, спектр возможных

значений импульса непрерывен, и волновая функция должна быть нормирована на δ -функцию:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_p^*(x) \psi_{p'}(x) = \delta(p - p'). \quad (1.57a)$$

Подставим сюда явный вид волновых функций:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dx |C|^2 e^{i(p'-p)x/\hbar} &= |C|^2 \frac{\hbar}{i(p'-p)} e^{i(p'-p)x/\hbar} \Big|_{-\infty}^{\infty} = \\ &= |C|^2 \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{2\hbar \sin[(p'-p)x/\hbar]}{(p'-p)} = |C|^2 2\pi \delta\left(\frac{p'-p}{\hbar}\right). \end{aligned}$$

Здесь использовано одно из представлений δ -функции (1.44б). Сравнивая этот результат с условием нормировки (1.57a) и используя свойства δ -функции (1.45), получаем

$$|C| = 1 / \sqrt{2\pi\hbar}$$

§1.10. Коммутирующие динамические переменные

Рассмотрим некоторые две физические величины, которым соответствуют самосопряженные (эрмитовы) операторы \hat{A}, \hat{B} . Допустим, что в состоянии $\psi_n(\xi)$ физическая величина \hat{A} имеет определенное значение, т.е. волновая функция $\psi_n(\xi)$ является собственной функцией оператора \hat{A} :

$$\hat{A}\psi_n(\xi) = a_n\psi_n(\xi). \quad (1.58)$$

Поставим вопрос, может ли другая физическая величина \hat{B} также иметь определенное значение в данном состоянии $\psi_n(\xi)$, т.е. при каких условиях она удовлетворяет уравнению на собственные функции и собственные значения оператора \hat{B}

$$\hat{B}\psi_n(\xi) = b_n\psi_n(\xi)? \quad (1.59)$$

Чтобы ответить на этот вопрос, выполним следующие действия. Умножим слева уравнение (1.58) на \hat{B} , а (1.59) на \hat{A} и вычтем:

$$(\hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{B})\psi_n(\xi) = \hat{B}a_n\psi_n(\xi) - \hat{A}b_n\psi_n(\xi) = (b_n a_n - a_n b_n)\psi_n(\xi) = 0.$$

Отсюда следует, что уравнение (1.59) существует, если операторы \hat{A} и \hat{B} коммутируют:

$$\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = [\hat{A}, \hat{B}] = 0. \quad (1.60)$$

Разные физические величины имеют определенное значение в одном и том же квантовом состоянии, если их операторы коммутируют.

Имеет место обратная теорема:

Если операторы физических величин \hat{A} и \hat{B} коммутируют, то они имеют общую систему собственных функций.

Докажем ее для невырожденного случая. Пусть уравнения (1.58) и (1.60) выполняются. Умножим (1.58) слева на \hat{B} :

$$\hat{B}\hat{A}\psi_n(\xi) = a_n\hat{B}\psi_n(\xi) = \hat{A}\hat{B}\psi_n(\xi).$$

Здесь во втором равенстве мы использовали коммутативность операторов. Отсюда видно, что функция $\hat{B}\psi_n(\xi)$, получившаяся в результате действия оператора \hat{B} , является также собственной функцией оператора \hat{A} , принадлежащей собственному значению a_n . Но т.к. a_n не вырождено, то $\hat{B}\psi_n(\xi)$ должна совпадать с $\psi_n(\xi)$ с точностью до множителя, который обозначим через b_n :

$$\hat{B}\psi_n(\xi) = b_n\psi_n(\xi). \quad (1.61)$$

Соотношение (1.61) совпадает с уравнением на собственные функции и собственные значения оператора \hat{B} . Это означает, что ψ_n является собственной функцией также и этого оператора.

Если совокупность всех ψ_n , образующих полную ортонормированную систему функций, является общим базисом коммутирующих операторов \hat{A} , \hat{B} , \hat{C} ... и является единственной, то говорят, что динамические переменные \hat{A} , \hat{B} , \hat{C} ... образуют полный набор коммутирующих динамических переменных.

Заметим, что если собственное значение некоторого оператора \hat{A} является вырожденным, то базис этого оператора не единственен. Рассмотрим двукратное вырождение. Пусть собственному значению a_n

принадлежат собственные функции ψ_{n1} и ψ_{n2} . Очевидно, что две другие функции

$$\begin{aligned}\varphi_{n1} &= \psi_{n1} \cos \alpha + \psi_{n2} \sin \alpha \\ \varphi_{n2} &= -\psi_{n1} \sin \alpha + \psi_{n2} \cos \alpha\end{aligned}$$

также будут ортонормированными собственными функциями, принадлежащими тому же собственному значению a_n . Если имеется другая динамическая переменная \hat{B} , коммутирующая с \hat{A} , то они должны иметь общую систему собственных функций. Если она единственная, то \hat{A} и \hat{B} образуют полный набор, если нет, то надо привлечь еще один оператор \hat{C} и т.д., пока не образуется полный набор динамических переменных.

§1.11. Соотношение неопределенностей Гайзенберга и связь квантовой механики с классической

Выше было показано, что если $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$, то эти динамические переменные в одном и том же состоянии квантовой системы могут иметь определенное значение. В частности, все компоненты импульса свободной частицы $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$ могут одновременно иметь определенное значение (их операторы коммутируют, поскольку порядок взятия производных от волновой функции не влияет на результат). Напротив, импульс и координата не могут иметь определенные значения одновременно, поскольку их коммутатор отличен от нуля: $[x, \hat{p}_x] = i\hbar$.

Рассмотрим конкретный мысленный эксперимент. Пусть вдоль оси x движется частица, состояние которой описывается волновым пакетом вида (1.7)

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_n c_n e^{ip_n(x-x_0)/\hbar}, \quad p_n L = 2\pi\hbar n. \quad (1,62)$$

Рассмотрим случай, когда $c_n = c$ при $p_0 - \Delta p \leq p_n \leq p_0 + \Delta p$ и $c_n = 0$ при остальных p . Тогда нормировка волновой функции на единицу дает

$$\sum_n |c_n|^2 = \frac{L}{2\pi\hbar} \int_{p_0 - \Delta p}^{p_0 + \Delta p} |c|^2 dp = \frac{L\Delta p}{\pi\hbar} |c|^2 = 1.$$

Здесь мы перешли от суммы к интегралу по импульсу, учитывая малость шага его дискретных значений $p_{n+1} - p_n = 2\pi\hbar / L$. Явный вид волновой функции приобретает вид

$$\psi(x) = c \frac{L}{2\pi\hbar} \int_{p_0-\Delta p}^{p_0+\Delta p} dp e^{ip(x-x_0)/\hbar} = \sqrt{\frac{\hbar}{\pi\Delta p}} \frac{\sin\{\Delta p(x-x_0)/\hbar\}}{(x-x_0)} e^{ip_0(x-x_0)/\hbar}.$$

Квадрат модуля этой функции дает распределение вероятностей обнаружить частицу в некоторой точке x :

$$|\psi(x)|^2 = \frac{\hbar \sin^2\{\Delta p(x-x_0)/\hbar\}}{\pi\Delta p |x-x_0|^2}. \quad (1.63)$$

Если устремить неопределенность значений импульса к бесконечности $\Delta p / \hbar \rightarrow \infty$, то согласно (1.44в) мы получаем $|\psi(x)|^2 = \delta(x-x_0)$. Это указывает на локализацию частицы в точке $x = x_0$, т.е. координата имеет определенное значение. Если же мы устремим к нулю разброс импульсов $\Delta p \rightarrow 0$, то получаем $|\psi(x)|^2 \rightarrow \Delta p / \pi\hbar$, и вероятность обнаружить частицу в определенной точке стремится к нулю. Наибольшее значение распределение вероятностей (1.63) при заданных $\Delta x, \Delta p$ достигает при соотношении $\Delta x \Delta p = \pi\hbar / 2$.

Рассмотрим вопрос о соотношении неопределенностей для физических величин в более общем виде. Пусть $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$, т.е. они не могут иметь одновременно определенное значение. Каково минимально возможное произведение флуктуаций этих величин?

Пусть коммутатор этих эрмитовых операторов равен $[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C}$, где оператор \hat{C} также эрмитов. Мерой отклонения результатов измерения от их средних значений будет средне-квадратичная флуктуация: если $\Delta\hat{A} = \hat{A} - \langle\hat{A}\rangle$ и $\Delta\hat{B} = \hat{B} - \langle\hat{B}\rangle$, то

$$\langle(\Delta\hat{A})^2\rangle = \langle\hat{A}^2\rangle - \langle\hat{A}\rangle^2, \text{ и } \langle(\Delta\hat{B})^2\rangle = \langle\hat{B}^2\rangle - \langle\hat{B}\rangle^2.$$

Рассмотрим функцию $\Phi(\xi)$, получившуюся в результате действия линейной комбинации рассматриваемых операторов $\alpha\Delta\hat{A} - i\Delta\hat{B}$, где α - вещественно, на некоторую произвольную волновую функцию $\psi(\xi)$: $\Phi(\xi) = (\alpha\Delta\hat{A} - i\Delta\hat{B})\psi(\xi)$. Запишем следующее очевидное неравенство

для этой функции:

$$\int d\xi |\Phi(\xi)|^2 = \int (\alpha \Delta \hat{A} - i \Delta B) \psi \cdot (\Delta \hat{A}^* \alpha + i \Delta \hat{B}^*) \psi^* d\xi \geq 0.$$

После транспонирования оператора во второй скобке и, используя их эрмитовость, получаем:

$$\begin{aligned} \int d\xi |\Phi(\xi)|^2 &= \int \psi^* (\alpha \Delta \hat{A} + i \Delta \hat{B}) (\alpha \Delta \hat{A} - i \Delta \hat{B}) \psi d\xi = \\ &= \int \psi^* \left\{ \alpha^2 (\Delta \hat{A})^2 - i \alpha [\Delta \hat{A}, \Delta \hat{B}] + (\Delta \hat{B})^2 \right\} \psi d\xi. \end{aligned}$$

Учитывая явное выражение коммутатора и определение среднего значения по состоянию $\psi(\xi)$, получаем:

$$\begin{aligned} \int d\xi |\Phi(\xi)|^2 &= \int \psi^* \left\{ \alpha^2 (\Delta \hat{A})^2 + \alpha \hat{C} + (\Delta B)^2 \right\} \psi d\xi = \\ &= \alpha^2 \langle \Delta \hat{A} \rangle^2 + \alpha \langle \hat{C} \rangle + \langle \Delta B \rangle^2 \geq 0. \end{aligned}$$

При любом вещественном α это неравенство имеет место, если коэффициенты этого трехчлена удовлетворяют соотношению

$$4 \langle (\Delta \hat{A})^2 \rangle \langle (\Delta \hat{B})^2 \rangle \geq \langle \hat{C} \rangle^2. \quad (1.64)$$

Это и есть искомое *соотношение неопределенностей Гайзенберга* для средних значений физических величин.

В частном случае рассмотренного выше мысленного эксперимента положим:

$$\hat{A} = \hat{x}, \quad \hat{B} = \hat{p}_x; \quad [\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar.$$

Применяя соотношение (1.61), получаем

$$4 \langle (\Delta \hat{x})^2 \rangle \langle (\Delta \hat{p})^2 \rangle \geq \hbar^2.$$

Это качественно согласуется с результатом этого «эксперимента».

Пример. Треки в камере Вильсона, оставленные пролетевшими элементарными частицами, состоят из конденсированных капель размером 10^{-6} м. Эта величина является оценкой степени локализации частицы. Используя соотношение Гайзенберга, оценим неопределенность измерения скорости частицы. В случае электрона получим:

$$\Delta v = \Delta p / m \sim \hbar / m \Delta x \sim 10^2 \text{ м/сек} / \hbar \hat{a} e.$$

Хотя эта неопределенность и велика, но если электрон летел со скоростью, близкой к скорости света $v \sim 10^7$ м/сек, то появление траектории в виде трека не противоречит квантовой интерпретации.

Однако, чем больше масса, тем меньше неопределенность. Если мы рассмотрим движение упомянутой капли, то ее масса M , несмотря на малые размеры, на много порядков больше: $M / m \sim 10^{15}$. Будем определять координату с точностью 10^{-9} м, что в тысячу раз меньше размеров капли. Тогда неопределенность в скорости ожидается порядка $\Delta v = 10^{-10}$ м/сек. Тогда даже движение со скоростью 10^{-4} м/сек не приводит к неопределенности. Классика! Очевидно, что степень неопределенности, даваемая соотношением Гайзенберга, определяется значением постоянной Планка. Отсюда принцип соответствия: при $\hbar \rightarrow 0$ квантовые законы движения должны переходить в законы классической механики.

§1.12. Измерение физических величин в квантовой механике и принцип дополнительности

Мы видим, что понятия классической механики применимы к микромиру лишь в некоторых пределах. Почему мы все-таки обращаемся к ним? Для этого есть несколько причин.

- а) Сопоставить с привычным.
- б) Выяснение законов движения в микромире возможно только с помощью прибора – макроскопического тела.

Прибором назовем всякое тело, могущее изменять свое состояние (только по этому изменению и можно зафиксировать какую-нибудь информацию о микромире) вследствие взаимодействия с микромиром и описываемое классической механикой. Т.о. измерение подразумевает взаимодействие прибора с микрообъектом. Это взаимодействие сильно отличается от взаимодействия макротел. В последнем случае обратное воздействие прибора на изучаемый макрообъект можно сделать малым или точно учесть его. В микромире влияние прибора в принципе нельзя сделать несущественным.

Пример: поток электронов летит вдоль оси x и падает на экран, имеющий щель шириной Δu . Экран является прибором, измеряющим y -компоненту координаты с точностью ширины щели Δu . Пусть до взаимодействия с прибором состояние всех электронов одинаково: $p_y = p_z = 0$ и $p_x = p$. В процессе измерения электроны

локализуются в пространстве в области Δy . Тогда в силу соотношения неопределенностей появляется импульс $p_y \neq 0$, величина которого имеет порядок $p_y \sim \hbar / \Delta y$. Отсюда и возникает возможность дифракции, поскольку возникает составляющая импульса по оси y . Состояние изменилось в результате измерения координаты. Последовательные измерения дадут разные значения импульса в пределах $p_y \sim \hbar / \Delta y$. При увеличении числа измерений мы будем получать не более точное значение импульса, а более точную функцию распределения вероятностей значений импульса. Такова природа микромира.

Т.о. для того, чтобы составить картину микрообъекта с помощью классического прибора, приходится дополнять измерения одних его характеристик другими. Только совокупность различных экспериментов дает полную информацию. Например, такими дополнительными измерениями являются измерения координаты и импульса (x и p_x), они образуют *пару дополнительных переменных*. Описание физических свойств микрообъектов на классическом языке требует использования пар дополнительных переменных, причем каждый член пары определяется тем менее точно, чем точнее определяется другой. В связи с этим возникает вопрос: насколько описание в квантовой механике является полным?

§1.13. Измерение волновой функции

Итак, чтобы составить описание микрообъекта на классическом языке, нужно произвести серию измерений для дополнительных пар переменных. С другой стороны, если нам известна волновая функция, мы можем предсказать результаты этих измерений. В самом деле, произвольную волновую функцию $\Psi(\xi)$ можно разложить в суперпозицию по собственным формулам операторов \hat{A} и \hat{B}

$$\Psi(\xi) = \sum_n c_n^A \psi_n^A(\xi); \quad \Psi(\xi) = \sum_m c_m^B \psi_m^B(\xi),$$

где $|c_n^A|^2$ и $|c_m^B|^2$ дадут распределение вероятностей значений \hat{A} и \hat{B} в этом состоянии. Т.о. с точки зрения квантовой механики знание волновой функции дает *полное описание микрообъекта*.

Что нужно измерять для установления волновой функции $\Psi(\xi)$? И что означает установить $\Psi(\xi)$, если сам процесс измерения меняет состояние системы (мы говорили - исключить влияние прибора невозможно). После окончания измерения микрообъект снова независим, и его можно описать волновой функцией $\psi(\xi)$. Эта $\psi(\xi)$, конечно, уже другая по сравнению с той, что была до измерения, кроме, может быть, того случая, когда волновая функция $\psi(\xi)$ перед измерением переменной \hat{A} была собственной функцией этого оператора. В общем же случае измеряя величину \hat{A} в состоянии $\Psi(\xi)$, мы получаем некоторое значение a_n с амплитудой вероятности, определяемой коэффициентами разложения

$$\Psi(\xi) = \sum_n c_n^A \psi_n^A(\xi) = \sum_n \langle \psi_n^A | \Psi \rangle \psi_n^A(\xi). \quad (1.65)$$

Если a_n - невырожденное собственное значение, то по окончании измерения система находится в состоянии $\psi_n^A(\xi)$. Т.о. волновая функция после измерения точно известна. Измерительный аппарат действует подобно фильтру, пропустив из суперпозиции только $\psi_n^A(\xi)$ с вероятностью $|c_n^A|^2$. Произошла редукция $\Psi \rightarrow \psi_n^A$ в процессе измерения. При выполнении серии измерений мы будем получать различные $\psi_n^A(\xi)$ с соответствующими вероятностями $|c_n^A|^2$, которые в совокупности дадут полную информацию о состоянии $\Psi(\xi)$.

В более общем случае вырожденного собственного значения a_n , мы не получаем однозначного редуцированного состояния: получится некоторая линейная комбинация из волновых функций, являющихся собственными функциями, принадлежащими собственному значению a_n . Для получения более определенной информации, нужно привлечь еще одну физическую величину, оператор которой \hat{B} коммутирует с \hat{A} и т.д. Если мы возьмем *полный набор* коммутирующих переменных, то их базис единственен, и выполнение измерений всех динамических переменных этого набора определит единственную волновую функцию.

2. ИЗМЕНЕНИЕ СОСТОЯНИЙ ВО ВРЕМЕНИ

§2.1. Волновое уравнение Шредингера

Волновая функция $\Psi(\xi, t)$ полностью определяет состояние системы в квантовой механике. Это означает, что задание этой функции в некоторый момент времени t не только описывает все свойства системы в этот момент, но и определяет ее поведение также и во все будущие моменты - конечно, с той степенью полноты, которая присуща квантовой механике. Математически: значение производной $\partial\Psi/\partial t$ в каждый данный момент t должно определяться значением самой функции Ψ в тот же момент, причем зависимость эта, в силу принципа суперпозиции, должна быть линейной. В наиболее общем виде эти утверждения можно записать в следующей форме:

$$i \frac{\partial \Psi(\xi, t)}{\partial t} = \hat{L} \Psi(\xi, t), \quad (2.1)$$

где \hat{L} - некоторый линейный оператор. Выясним его свойства. Т.к. волновая функция сохраняет нормировку с течением времени, то

$$\frac{\partial}{\partial t} \int |\Psi|^2 d\xi = \int \left(\Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} + \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) d\xi = 0. \quad (2.2)$$

Мы здесь имеем в виду интеграл по всему пространству. Подставляя (2.1) в (2.2) и применяя транспонирование оператора \hat{L} , получаем:

$$\begin{aligned} \int \left(\Psi \frac{\hat{L}^* \Psi^*}{-i} + \Psi^* \frac{\hat{L} \Psi}{i} \right) d\xi &= \frac{1}{i} \int (-\Psi^* \tilde{\hat{L}}^* \Psi + \Psi^* \hat{L} \Psi) d\xi = \\ &= \frac{1}{i} \int \Psi^* (\hat{L} - \tilde{\hat{L}}^*) \Psi d\xi = 0. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Вследствие произвольности функции Ψ имеем $\tilde{L}^* = \hat{L}^+ = \hat{L}$, т.е. оператор должен быть самосопряженным (эрмитовым), что имеет место для операторов физических величин. Какой физической величине соответствует оператор \hat{L} ?

Рассмотрим частный случай свободной частицы. Волновая функция ее, согласно де Бройлю, $\Psi = Ce^{i(\mathbf{pr} - Et)/\hbar}$. Очевидно, что $\partial\Psi / \partial t = -i(E/\hbar)\Psi$. С другой стороны, поскольку частица находится в состоянии с определенной энергией E , то Ψ является собственной функцией оператора энергии:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi.$$

В операторном виде эти два соотношения дают

$$i\hbar \frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi. \quad (2.4)$$

Таким образом, в случае свободной частицы оператор $\hat{L} = \hat{H} / \hbar$. Хотя приведенные соображения являются лишь наводящими, уравнение (2.4) является вполне общим и называется *волновым уравнением Шредингера*. В случае свободной частицы

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2.$$

В общем случае нужно добавить потенциальную энергию

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(x, y, z). \quad (2.5)$$

§2.2. Плотность потока вероятности

Рассмотрим интеграл от $|\Psi|^2$, взятый по некоторому конечному объему пространства и вычислим производную по времени от этой величины:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int_V d^3r |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 &= \int_V d^3r \left(\Psi \frac{\partial}{\partial t} \Psi^* + \Psi^* \frac{\partial}{\partial t} \Psi \right) = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \int_V d^3r (\Psi^* \hat{H} \Psi - \Psi \hat{H}^* \Psi^*) = \frac{i\hbar}{2m} \int_V d^3r (\Psi^* \nabla^2 \Psi - \Psi \nabla^2 \Psi^*). \end{aligned} \quad (2.6)$$

Во второй строке мы использовали волновое уравнение Шредингера; слагаемые с потенциальной энергией взаимно сократились. В последнем выражении (2.6) можно использовать тождество векторного анализа $\operatorname{div}(a\mathbf{b}) = a \operatorname{div}\mathbf{b} + \mathbf{b}\nabla a$:

$$\operatorname{div}(\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) = (\Psi^* \nabla^2 \Psi - \Psi \nabla^2 \Psi^*).$$

Здесь произведения градиентов от функций Ψ и Ψ^* взаимно сократились. Используя этот результат в (2.6), получаем:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V d^3r |\Psi|^2 = \frac{i\hbar}{2m} \int_V d^3r \operatorname{div}(\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) = - \int_V d^3r \operatorname{div} \mathbf{J}. \quad (2.7)$$

Мы ввели здесь новое обозначение:

$$\mathbf{J} = \frac{i\hbar}{2m} (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi). \quad (2.8).$$

Согласно теореме Остроградского-Гаусса интеграл по замкнутому объему от дивергенции вектора может быть преобразован в интеграл от этого вектора по поверхности, охватывающей указанный объем:

$$\int_V d^3r \operatorname{div} \mathbf{J} = \oint_S d\mathbf{S} \mathbf{J}.$$

В результате мы получаем:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V d^3r |\Psi|^2 = - \int_V d^3r \operatorname{div} \mathbf{J} = - \oint_S d\mathbf{S} \mathbf{J}. \quad (2.9)$$

Отсюда можно заключить, что вектор \mathbf{J} имеет смысл плотности потока вероятности. Интеграл от этого вектора по поверхности имеет смысл вероятности того, что в единицу времени частица пересечет эту поверхность. В силу произвольности волновой функции интегральное уравнение (2.9) можно записать в дифференциальной форме:

$$\frac{\partial}{\partial t} |\Psi|^2 + \operatorname{div} \mathbf{J} = 0. \quad (2.10)$$

Это уравнение аналогично классическому уравнению непрерывности для несжимаемой жидкости.

§2.3. Оператор производной по времени от физической величины

Понятие производной по времени t от физической величины не может быть определено в квантовой механике в том же смысле, что и в классической механике: там оно связано с рассмотрением значений в два близких, но различных момента времени. Но в квантовой механике величина, имеющая в некоторый момент определенное значение, в следующие моменты может не иметь вообще никакого определенного значения. Поэтому понятие производной по времени от физической величины в квантовой механике должно быть определено иначе. В духе квантовой теории естественно определить оператор производной $d\hat{F}/dt$ как величину, среднее значение которой равно производной по t от среднего значения $\langle F \rangle$:

$$\left\langle \Psi \left| \frac{d\hat{F}}{dt} \right| \Psi \right\rangle \equiv \int d\xi \Psi^* \frac{d\hat{F}}{dt} \Psi = \frac{d \langle \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle}{dt}. \quad (2.11)$$

Выполним операции дифференцирования и используем волновое уравнение Шредингера для производных по времени от волновой функции.

$$\begin{aligned} \frac{d \langle \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle}{dt} &= \int d\xi \left\{ \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \hat{F} \Psi + \Psi^* \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \Psi + \Psi^* \hat{F} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right\} = \\ &= \int d\xi \left\{ -\frac{1}{i\hbar} (\hat{F} \Psi) \cdot (\hat{H}^* \Psi^*) + \Psi^* \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \Psi + \frac{1}{i\hbar} \Psi^* \hat{F} \hat{H} \Psi \right\}. \end{aligned}$$

После транспонирования оператора \hat{H}^* получаем, используя его эрмитовость:

$$\frac{\partial \langle \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle}{\partial t} = \int d\xi \left\{ -\frac{1}{i\hbar} \Psi^* \hat{H} \hat{F} \Psi + \frac{1}{i\hbar} \Psi^* \hat{F} \hat{H} \Psi + \Psi^* \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \Psi \right\}.$$

Сравнивая левую и правую части уравнения, имеем:

$$\frac{d\hat{F}}{dt} = \frac{\partial\hat{F}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar}(\hat{F}\hat{H} - \hat{H}\hat{F}) = \frac{\partial\hat{F}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar}[\hat{F}, \hat{H}]. \quad (2.12)$$

Отсюда видно, что если \hat{F} коммутирует с гамильтонианом и явно от времени не зависит (ò.ä. $\partial F/\partial t = 0$), то среднее значение $\langle \hat{F} \rangle$ не изменяется во времени. Такие величины называются *сохраняющимися*, или *интегралами движения*.

§2.4. Стационарные состояния

Рассмотрим более подробно состояния, в которых энергия имеет определенное значение, т.е. волновая функция является собственной функцией оператора Гамильтона:

$$\hat{H}\psi_n(\xi, t) = E_n\psi_n(\xi, t). \quad (2.13)$$

Уравнение Шредингера, определяющее эволюцию во времени, приобретает вид

$$i\hbar \frac{\partial\psi_n(\xi, t)}{\partial t} = \hat{H}\psi_n(\xi, t) = E_n\psi_n(\xi, t).$$

Его легко проинтегрировать, т.к. переменные разделяются:

$$\psi_n(\xi, t) = \psi_n(\xi)e^{-iE_n t/\hbar}. \quad (2.14)$$

Таким образом, зависимость от времени однозначно определяется собственным значением энергии. Такие состояния с сохранением энергии называются *стационарными*. Стационарное состояние с наименьшей возможной энергией называют *основным состоянием*.

В силу линейности уравнения Шредингера, его общее решение может быть представлено в виде суперпозиции стационарных состояний

$$\Psi(\xi, t) = \sum_n \tilde{N}_n \psi_n(\xi) e^{-iE_n t/\hbar}. \quad (2.15)$$

Свойства стационарных состояний:

а) Плотность вероятности не зависит от времени

$$|\Psi_n(\xi, t)|^2 = |\Psi_n(\xi)|^2 = \text{const.}$$

б) Среднее значение любой физической величины (оператор которой не зависит от времени) в стационарном состоянии сохраняется:

$$\langle \psi_n | \hat{F} | \psi_n \rangle = \int d\xi \psi_n^*(\xi, t) \hat{F} \psi_n(\xi, t) dt = \int d\xi \psi_n^*(\xi) \hat{F} \psi_n(\xi) = \text{const.}$$

§2.5. Интегралы движения как следствие свойств симметрии квантовой системы

По определению интегралом движения называют физическую величину, квантовое среднее значение которой не меняется со временем. Это утверждение, согласно уравнениям (2.11) и (2.12), эквивалентно равенству нулю оператора производной по времени для этой физической величины. В этом случае из (2.12) имеем:

$$\frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [\hat{F}, \hat{H}] = 0. \quad (2.16)$$

Мы видим, что это равенство выполняется, если оператор \hat{F} не содержит явно времени и коммутирует с гамильтонианом. Покажем, что последнее связано со свойствами симметрии квантовой системы, выражающейся в инвариантности гамильтониана относительно преобразований координат, отражающих симметрию системы.

а) **Однородность пространства.** Рассмотрим свободную частицу, т.е. потенциальная энергия $U(x, y, z) = 0$. Поскольку все ее положения в пространстве эквивалентны, то ее гамильтониан не должен меняться при параллельном переносе системы на произвольное расстояние. Очевидно, достаточно потребовать инвариантности гамильтониана для произвольного бесконечно малого переноса, тогда инвариантность будет выполняться и для всякого конечного смещения. Смещение частицы на $\delta \mathbf{r}$ означает, что радиус-вектор частицы получает приращение $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \delta \mathbf{r}$. Произвольная функция состояния

$$\Psi(\mathbf{r} + \delta \mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r}) + \delta \mathbf{r} \nabla \Psi(\mathbf{r}) = (1 + \delta \mathbf{r} \nabla) \Psi(\mathbf{r}). \quad (2.17)$$

Оператор $\hat{T}_{\delta \mathbf{r}} = (1 + \delta \mathbf{r} \nabla)$ можно рассматривать как оператор переноса,

переводящий функцию $\Psi(\mathbf{r})$ в $\Psi(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r})$:

$$\Psi(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r}) = (1 + \delta\mathbf{r}\nabla)\Psi(\mathbf{r}) = \hat{T}_{\delta\mathbf{r}}\Psi(\mathbf{r}). \quad (2.18)$$

Инвариантность гамильтониана относительно преобразований координат для системы, инвариантной относительно трансляций означает выполнение равенства $\hat{H}(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r}) = \hat{H}(\mathbf{r})$. Подействуем оператором трансляций на функцию $\hat{H}\Psi(\mathbf{r})$:

$$\hat{T}_{\delta\mathbf{r}}\hat{H}(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) = \hat{H}(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r}) = \hat{H}(\mathbf{r})\hat{T}_{\delta\mathbf{r}}\Psi(\mathbf{r}). \quad (2.19)$$

Во втором равенстве использовано определение оператора трансляций. Сравнивая левую и правую части уравнения (2.19), получаем

$$\hat{T}_{\delta\mathbf{r}}\hat{H} = \hat{H}\hat{T}_{\delta\mathbf{r}}, \quad \nabla\hat{H} = \hat{H}\nabla. \quad (2.20)$$

Но это условие сохранения физической величины, соответствующей оператору \hat{T} (или ∇). Поскольку оператор градиента ∇ отличается от оператора импульса $\hat{\mathbf{p}}$ только множителем $(-i\hbar)$, то условие (2.20) можно записать в виде

$$\hat{\mathbf{p}}\hat{H} = \hat{H}\hat{\mathbf{p}}. \quad (2.21)$$

Отсюда можно заключить, что из однородности пространства следует закон сохранения импульса.

Оператор смещения на конечный вектор \mathbf{a} можно получить путем последовательного применения $\hat{T}_{\delta\mathbf{r}}$:

$$\hat{T}_{\mathbf{a}}\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = (\hat{T}_{\delta\mathbf{r}})^N\Psi(\mathbf{r}) = (1 + \delta\mathbf{r}\nabla)^N\Psi(\mathbf{r})$$

при $\delta\mathbf{r}N = \mathbf{a}$, $N \rightarrow \infty$ имеем

$$\hat{T}_{\mathbf{a}}\Psi(\mathbf{r}) = \left(1 + \frac{\mathbf{a}\nabla}{N}\right)^N\Psi(\mathbf{r}) = e^{\mathbf{a}\nabla} = e^{i\mathbf{a}\hat{\mathbf{p}}/\hbar}. \quad (2.22)$$

б) Изотропность пространства. Изотропность пространства проявляется в инвариантности свойств системы при произвольных поворотах вокруг некоторой оси. Это имеет место для центрально-симметричных полей, если поворот осуществляется вокруг оси, проходящей через центр симметрии.

Определим оператор бесконечно малого поворота. Пусть система повернута на угол $\delta\varphi$ вокруг некоторой оси, проходящей через центр симметрии. Изменение координаты системы тогда определяется выражением

$$\mathbf{r} + \delta\mathbf{r} = \mathbf{r} + [\delta\hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{Y}],$$

где $\delta\hat{\mathbf{r}}$ - вектор, направленный вдоль оси вращения против часовой стрелки. Изменение волновой функции принимает вид

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r}) &= \Psi(\mathbf{r}) + [\delta\hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{Y}] \nabla \Psi(\mathbf{r}) = (1 + [\delta\hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{Y}] \nabla) \Psi(\mathbf{r}) = \\ &= (1 + \delta\hat{\mathbf{r}} [\mathbf{Y} \times \nabla]) \Psi(\mathbf{r}) = \hat{R}_{\delta\hat{\mathbf{r}}} \Psi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.23)$$

Во второй строке мы использовали свойства смешанного произведения трех векторов и ввели обозначение оператора поворота. Вследствие центральной симметрии системы гамильтониан не меняется под действием оператора поворота вокруг оси, проходящей через центр симметрии: $\hat{R}_{\delta\hat{\mathbf{r}}} \hat{H}(\mathbf{r}) = \hat{H}(\mathbf{r})$. Подействуем оператором поворота на функцию $\hat{H}\Psi(\mathbf{r})$ подобно (2.19):

$$\hat{R}_{\delta\hat{\mathbf{r}}} \hat{H}(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) = \hat{H}(\mathbf{r}) (1 + \delta\hat{\mathbf{r}} [\mathbf{Y} \times \nabla]) \Psi(\mathbf{r}) = \hat{H}(\mathbf{r}) \hat{R}_{\delta\hat{\mathbf{r}}} \Psi(\mathbf{r}). \quad (2.24)$$

Таким образом, оператор поворота коммутирует с гамильтонианом. Какой физической величине можно сопоставить оператор поворота? Нетрудно убедиться, что его можно выразить через оператор импульса:

$$\hat{R}_{\delta\hat{\mathbf{r}}} = 1 + \delta\hat{\mathbf{r}} [\mathbf{Y} \times \nabla] = 1 + \frac{i}{\hbar} \delta\hat{\mathbf{r}} [\hat{\mathbf{p}} \times \mathbf{r}]. \quad (2.25)$$

Последнее векторное произведение в (2.25) определяет в классической механике момент импульса. На основе принципа соответствия введем оператор момента $\hat{\mathbf{L}}$ и выразим через него оператор поворота:

$$\hat{\mathbf{L}} = [\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}] = -i\hbar [\mathbf{r} \times \nabla], \quad \hat{R}_{\delta\hat{\mathbf{r}}} = 1 + \frac{i}{\hbar} \delta\hat{\mathbf{r}} \hat{\mathbf{Y}} \hat{\mathbf{L}} \quad (2.26)$$

Поскольку вектор $\delta\hat{\mathbf{r}}$ является константой, из уравнений (2.24) и (2.26) следует коммутативность компонент момента импульса с гамильтонианом

$$\begin{aligned} \mathbf{n}\hat{\mathbf{L}}\hat{H} &= \hat{H}\mathbf{n}\hat{\mathbf{L}}, \quad \hat{L}_\alpha\hat{H} = \hat{H}\hat{L}_\alpha; \\ \hat{L}_x &= y\hat{p}_z - z\hat{p}_y, \quad \hat{L}_y = z\hat{p}_x - x\hat{p}_z, \quad \hat{L}_z = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Здесь орт \mathbf{n} направлен вдоль вектора $\delta\mathbf{r}$. Таким образом, в свободном пространстве или в центрально-симметричном поле интегралом движения является проекция момента на произвольное направление. Если внешнее поле имеет аксиальную симметрию, то гамильтониан инвариантен лишь по отношению к вращению вокруг аксиальной оси симметрии и сохраняется только проекция углового момента на это направление. Оператор поворота на конечный угол φ можно получить подобно (2.22)

$$\hat{R}_r = \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\mathbf{r}\hat{\mathbf{Y}}\mathbf{L}\right\}. \quad (2.28)$$

в) **Симметрия левого и правого.** При замен $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ правая система координат переходит в левую. Инвариантность гамильтониана по отношению к этому преобразованию выражает симметрию системы по отношению к зеркальным отражениям. Введем оператор инверсии \hat{P} , действие которого на функцию выражается в изменении знака координат:

$$\hat{P}\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(-\mathbf{r}), \quad \hat{P}^2\Psi(\mathbf{r}) = \hat{P}\Psi(-\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r}). \quad (2.29)$$

Очевидно, что двойное применение оператора оставляет функцию неизменной. Если гамильтониан инвариантен относительно смены левого и правого, т.е. $\hat{H}(\nabla, \mathbf{r}) = \hat{H}(-\nabla, -\mathbf{r})$, тогда

$$\hat{P}\hat{H}(\nabla, \mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) = \hat{H}(-\nabla, -\mathbf{r})\Psi(-\mathbf{r}) = \hat{H}(\nabla, \mathbf{r})\hat{P}\Psi(\mathbf{r}), \quad (2.30)$$

т.е. оператор инверсии коммутирует с гамильтонианом. Какой закон сохранения отсюда следует?

Запишем уравнение на собственные функции и собственные значения оператора инверсии в стандартном виде

$$\hat{P}\Psi(\mathbf{r}) = p\Psi(\mathbf{r}) \quad (2.31)$$

и применим к нему оператор инверсии еще раз

$$\hat{P}^2\Psi(\mathbf{r}) = p\hat{P}\Psi(\mathbf{r}) = p^2\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r}).$$

Последнее равенство следует из (2.29). Отсюда получаем $p^2 = 1$, $p = \pm 1$. Следовательно, согласно уравнению (2.31) все волновые функции можно разделить на четные и нечетные:

$$\begin{aligned}\hat{P}\Psi_{\pm\hat{a}\hat{a}}(\mathbf{r}) &= \Psi_{\pm\hat{a}\hat{a}}(\mathbf{r}), \\ \hat{P}\Psi_{i\hat{a}\pm\hat{a}\hat{a}}(\mathbf{r}) &= -\Psi_{i\hat{a}\pm\hat{a}\hat{a}}(\mathbf{r}).\end{aligned}\quad (2.32)$$

Из коммутативности оператора с гамильтонианом следует, что если волновая функция имела некоторую четность в заданный момент времени, то она будет сохранять четность и в дальнейшем. Это закон сохранения четности.

Он выполнялся с большой точностью во всех явлениях, которые определяются ядерными и электромагнитными силами. До 1956 года его считали всеобщим законом природы (как закон сохранения импульса и момента импульса). Однако, Ли, Янг и Ву установили, что при β -распаде атомных ядер обнаруживается асимметрия левого и правого. В слабых взаимодействиях нарушается закон сохранения четности. Однако СРТ инвариантность (замена: частица \rightarrow античастица, левое \rightarrow правое, $t \rightarrow -t$) до настоящего времени остается законом природы.

г) **Однородность времени.** Вследствие однородности времени оператор Гамильтона любой замкнутой системы, находящейся под действием постоянных сил, не зависит явно от времени. Изменение волновой функции во времени можно выразить через соответствующий оператор трансляций.

$$\Psi(t + \delta t) = \Psi(t) + \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) \delta t = \left(1 + \delta t \frac{\partial}{\partial t} \right) \Psi(t) = \hat{T}_{\delta t} \Psi(t). \quad (2.33)$$

Используя волновое уравнение Шредингера (2.4), оператор трансляций во времени можно выразить через гамильтониан:

$$\hat{T}_{\delta t} = \left(1 + \frac{\delta t}{i\hbar} \hat{H} \right). \quad (2.24)$$

Но т.к. $[\hat{H}, \hat{H}] = 0$, то $[\hat{T}_{\delta t}, \hat{H}] = 0$ и среднее $\langle H \rangle$ не меняется во времени. Т.о. закон сохранения энергии является следствием однородности времени.

д) **Симметрия и вырожденные уровни энергии.** Заметим, что наличие различных элементов симметрии системы указывает на наличие вырожденных уровней энергии. В частности, если две некоммутирующие между собой физические величины \hat{A} и \hat{B} являются интегралами движения (т.е. $[\hat{A}, \hat{H}] = [\hat{B}, \hat{H}] = 0$), то уровни энергии вырождены. Заметим прежде всего, что любая волновая функция стационарного состояния ψ_n является собственной функцией обоих операторов, т.к. они коммутируют с гамильтонианом. Однако, можно утверждать, что, например, $\hat{B}\psi_n$ не совпадает с ψ_n , ибо \hat{A} и \hat{B} не имеют общих собственных функций (не коммутируют между собой). С другой стороны, $\hat{B}\psi_n$ является собственной функцией оператора Гамильтона:

$$\hat{H}\hat{B}\psi_n = \hat{B}\hat{H}\psi_n = E_n\hat{B}\psi_n. \quad (2.25)$$

$\hat{B}\psi_n$ является собственной функцией гамильтониана, принадлежащей тому же собственному значению энергии E_n , что и ψ_n , иными словами этот уровень энергии вырожден.

§2.6. Общие свойства решений уравнения Шредингера

Эволюция во времени между измерениями происходит согласно уравнению Шредингера (2.4):

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

Общее решение уравнения можно разложить по собственным функциям стационарных состояний, т.е. по собственным функциям оператора Гамильтона \hat{H} :

$$\hat{H}\Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z).$$

Это уравнение линейное, в частных производных. Физический смысл имеют только те решения, которые не противоречат смыслу функции Ψ как амплитуды вероятности. Т.е. она должна быть *ограничена* во всем пространстве, *непрерывной* (а также ее первые производные). Требование непрерывности сохраняется и в случае,

когда $U(x, y, z)$ имеет поверхности разрыва. Имеется, однако, особый случай, когда за некоторой поверхностью потенциальная энергия U обращается в бесконечность. В эту область пространства частица вообще проникнуть не может и там $\Psi = 0$. Непрерывность требует, чтобы на границе, где $U = \infty$, Ψ обращалась в нуль. Производные же в этом случае имеют скачок.

В случае дискретного спектра энергии движение системы финитно, т.е. заключено в некоторой конечной области пространства. В самом деле, в случае дискретного спектра функции ортонормированны

$$\int \psi_n^* \psi_m d^3 \mathbf{r} = \delta_{mn} ,$$

т.е. интеграл $\int |\psi_n|^2$, взятый по всему пространству, конечен; это означает что $|\Psi|^2$ достаточно быстро убывает, обращаясь в нуль при $\mathbf{r} \rightarrow \infty$, $\Psi \rightarrow 0$. Т.е. вероятность встретить частицу на бесконечности равна нулю, система совершает финитное движение, находится в *связанном* состоянии.

В случае же непрерывного спектра энергии $\int |\Psi|^2$ нормирована на δ -функцию, т.е. интеграл расходится ($|\Psi|^2$ не определяет здесь непосредственно вероятность координаты, а лишь пропорциональна ей). Расходимость $\int |\Psi|^2 d^3 r$ всегда связана с тем, что $|\Psi|^2$ не обращается на бесконечности в нуль. Это означает, что в рассматриваемом состоянии система (или ее часть) находится на бесконечности. Т.о. стационарные состояния непрерывного спектра соответствуют инфинитному движению системы.

Рассмотрим поведение системы в случае, когда $U(x, y, z)$ нигде не обращается в бесконечность. Гамильтониан состоит из двух частей - кинетической энергии и потенциальной: $\hat{H} = \hat{K} + \hat{U}$. Но все собственные значения \hat{K} положительны (совпадают с энергией свободной частицы), поэтому среднее $\langle \hat{K} \rangle \geq 0$. Очевидно, что $\langle U \rangle > U_{\min}$, т.е.

$$E_{\text{сред.}} = \langle H \rangle > U_{\min} .$$

Поскольку это неравенство справедливо для любого состояния, то ясно, что оно справедливо и для всех собственных значений энергии:

$$E_n > U_{\min} .$$

Пусть $U \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$. Тогда можно утверждать, что связанным состояниям (с дискретным спектром) соответствуют отрицательные значения энергии. В самом деле, при инфинитном движении частица находится на бесконечности, где $U = 0$, т.е. движение свободное, а при свободном движении $E > 0$.

Заметим, что в квантовой механике при финитном движении частица может находиться и в тех областях пространства, где $E < U$; вероятность $|\Psi|^2$, конечно, стремится к нулю вглубь этой области, но $\neq 0$ на конечных расстояниях. В этом отношении имеется принципиальное отличие от классической механики, в которой частица вообще не может проникнуть в области, где $E < U$. Это связано с тем, что при $E < U$ кинетическая энергия была бы меньше нуля, а скорость мнимой. В квантовой механике собственное значение \hat{K} тоже больше нуля, однако, противоречия нет, т.к. если при измерении частица локализуется в некоторой точке пространства (например, в “запретной” области), то самим измерением состояние нарушается так, что частица перестает обладать какой-либо определенной кинетической энергией.

3. ТЕОРИЯ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ

§3.1. Различные представления волновой функции

В этом разделе мы будем рассматривать квантовые состояния в заданный момент времени, поэтому аргумент времени волновой функции опустим. В §1.7 мы видели, что произвольная волновая функция $\Psi(\xi)$ может быть разложена по полной системе собственных функций некоторого самосопряженного оператора \hat{F} :

$$\Psi(\xi) = \sum_n c_n^f \psi_n(\xi), \quad c_n^f = \int d\xi \psi_n^*(\xi) \Psi(\xi) \equiv \langle \psi_n | \Psi \rangle. \quad (3.1)$$

Коэффициенты разложения $c_n^f(\xi)$ являются скалярным произведением волновой функции $\Psi(\xi)$ на соответствующую собственную функцию $\psi_n(\xi)$. С точки зрения геометрической интерпретации эти коэффициенты являются проекцией функции $\Psi(\xi)$ на базисную собственную функцию $\psi_n(\xi)$. Мы можем выбрать другой базис, образованный полной системой собственных функций другого самосопряженного оператора \hat{G} . Разложение той же функции $\Psi(\xi)$ будет иметь подобный (3.1) вид:

$$\Psi(\xi) = \sum_m c_m^g \varphi_m(\xi), \quad c_m^g = \int d\xi \varphi_m^*(\xi) \Psi(\xi) \equiv \langle \varphi_m | \Psi \rangle. \quad (3.2)$$

Разложение одной и той же функции по разным базисам аналогично разложению обычного вектора в трехмерном пространстве по ортам разных систем координат. Возникает вопрос, как связаны между собой коэффициенты разложения разных базисов?

Рассмотрим два базиса, образованные полными наборами собственных функций двух самосопряженных операторов:

$$\begin{aligned}\hat{F}\psi_n(\xi) &= f_n\psi_n(\xi); \\ \hat{G}\varphi_m(\xi) &= g_m\varphi_m(\xi).\end{aligned}\tag{3.3}$$

Разложим по общим правилам (см., например, 3.1 и 3.2) функции одного базиса по функциям другого:

$$\begin{aligned}\varphi_m(\xi) &= \sum_n U_{nm}\psi_n(\xi); & U_{nm} &= \int d\xi \psi_n^*(\xi)\varphi_m(\xi) = \langle \psi_n | \varphi_m \rangle; \\ \psi_n(\xi) &= \sum_m W_{mn}\varphi_m(\xi); & W_{mn} &= \int d\xi \varphi_m^*(\xi)\psi_n(\xi) = \langle \varphi_m | \psi_n \rangle.\end{aligned}\tag{3.4}$$

Сравнивая коэффициенты разложения, мы видим, что они связаны между собой следующими соотношениями:

$$W_{mn} = U_{nm}^* = \tilde{U}_{mn}^* = U_{mn}^+.\tag{3.5}$$

Как и следовало ожидать, эти коэффициенты могут быть выражены друг через друга. Чтобы выяснить их свойства, подставим разложение второй строки (3.4) в первую

$$\varphi_m(\xi) = \sum_n U_{nm} \sum_{m'} W_{m'n} \varphi_{m'}(\xi) = \sum_{m'} U_{nm} U_{m'n}^+ \varphi_{m'}(\xi).\tag{3.6}$$

Условием совместности этих уравнений является соотношение

$$\sum_n U_{m'n}^+ U_{nm} = \delta_{m'm}.\tag{3.7}$$

Очевидно, что совокупность коэффициентов U_{nm} образует матрицу, которую обозначим через \hat{U} . Матрицы, удовлетворяющие условию (3.7), называются *унитарными*. Условие (3.7) можно записать в операторном виде:

$$\hat{U}^+ \hat{U} = 1.\tag{3.8}$$

Из уравнения (3.8) следует, что обратная к \hat{U} матрица равна $\hat{U}^{-1} = \hat{U}^+$. Следует отметить, что эти матрицы будут квадратными только в том случае, когда число собственных функций операторов \hat{F} и \hat{G} совпадает.

Вернемся к вопросу о соотношении между коэффициентами разных разложений (3.1) и (3.2). Подставим в (3.2) разложение базисных функций $\varphi_m(\xi)$ по собственным функциям оператора \hat{F} :

$$\Psi(\xi) = \sum_m c_m^g \varphi_m(\xi) = \sum_m c_m^g \sum_n U_{nm} \psi_n(\xi). \quad (3.9)$$

Отсюда получаем следующее выражение для коэффициентов c_n^f :

$$c_n^f = \sum_m U_{nm} c_m^g. \quad (3.10)$$

Обратное преобразование можно получить, воспользовавшись унитарностью матрицы \hat{U} . Для этого умножим уравнение (3.10) на $U_{m'n}^+$ и просуммируем по индексу n :

$$\begin{aligned} \sum_n U_{m'n}^+ c_n^f &= \sum_m \sum_n U_{m'n}^+ U_{nm} c_m^g = \sum_m \delta_{m'm} c_m^g = c_{m'}^g; \\ c_m^g &= \sum_n U_{mn}^+ c_n^f. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Разумеется, этот же результат получится способом, аналогичным выводу (3.10).

§3.2. Вектор состояния

Как говорилось выше, коэффициент разложения $c_n^f = \langle \psi_n | \Psi \rangle$ произвольной волновой функции $\Psi(\xi)$ по полному набору собственных функций самосопряженного оператора \hat{F} является проекцией этой функции на одну из функций базиса, подобно проекции вектора в обычном трехмерном пространстве на одну из координатных осей. Введем понятие *вектора состояния* $|\Psi\rangle$ в f -представлении как совокупность коэффициентов (проекций) c_n^f , расположенных в виде столбца:

$$|\Psi^f\rangle = \begin{pmatrix} c_1^f \\ c_2^f \\ \dots \\ \tilde{n}_n^f \\ \dots \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \langle \psi_1 | \Psi \rangle \\ \langle \psi_2 | \Psi \rangle \\ \dots \\ \langle \psi_n | \Psi \rangle \\ \dots \end{pmatrix}. \quad (3.12)$$

По терминологии Дирака это *кэт-вектор* (вторая половина английского слова bracket – скобка). Выполнив операцию эрмитова

сопряжения кэт-вектора, получим *бра-вектор* (первая половина слова bracket):

$$|\Psi^f\rangle^+ = \langle\Psi^f| = (c_1^{f*} \ c_2^{f*} \ \dots c_n^{f*} \ \dots). \quad (3.13)$$

Напомним, что комплексно-сопряженные коэффициенты можно записать в виде

$$c_n^{f*} = \langle\psi_n|\Psi\rangle^* = \langle\Psi|\psi_n\rangle.$$

Нормировка вектора состояния определяется обычным правилом перемножения матриц

$$\langle\Psi^f|\Psi^f\rangle = (c_1^{f*} \ c_2^{f*} \ \dots c_n^{f*} \ \dots) \begin{pmatrix} c_1^f \\ c_2^f \\ \dots \\ c_n^f \\ \dots \end{pmatrix} = \sum_n |c_n^f|^2 = 1. \quad (3.14)$$

Следует особо подчеркнуть, что порядок умножения кэт- и бра-векторов очень важен. В самом деле:

$$|\Psi^f\rangle\langle\Psi^f| = \begin{pmatrix} c_1^f \\ c_2^f \\ \dots \\ c_k^f \\ \dots \end{pmatrix} (c_1^{f*} \ c_2^{f*} \ \dots c_n^{f*} \ \dots) = \begin{pmatrix} c_1^f c_1^{f*} & c_1^f c_2^{f*} & \dots & c_1^f c_n^{f*} & \dots \\ c_2^f c_1^{f*} & c_2^f c_2^{f*} & \dots & c_2^f c_n^{f*} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_k^f c_1^{f*} & c_k^f c_2^{f*} & \dots & c_k^f c_n^{f*} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}, \quad (3.15)$$

т. е. получилась квадратная матрица, а не число, как в случае (3.14).

Представление вектора состояния $|\Psi\rangle$ в другом базисе идентично процедуре, изложенной выше. В частности, разложению (3.1) соответствует вектор состояния

$$|\Psi^g\rangle = \begin{pmatrix} c_1^g \\ c_2^g \\ \dots \\ c_m^g \\ \dots \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \langle\phi_1|\Psi\rangle \\ \langle\phi_2|\Psi\rangle \\ \dots \\ \langle\phi_m|\Psi\rangle \\ \dots \end{pmatrix}.$$

Связь между этими двумя представлениями определяется преобразованиями коэффициентов разложения (3.10) и (3.11). Нетрудно убедиться, что эти соотношения являются соответственно n -й и m -й строками нижеследующих матричных уравнений

$$\begin{aligned} |\Psi^f\rangle &= \hat{U} |\Psi^s\rangle \\ |\Psi^s\rangle &= \hat{U}^+ |\Psi^f\rangle. \end{aligned} \quad (3.16)$$

§3.3. Матричное представление операторов физических величин

До сих пор мы рассматривали операторы физических величин, которые действуют на координаты волновых функций. Действие оператора на функцию приводит к преобразованию ее в некоторую новую функцию от тех же координат. Рассмотрим сказанное на примере действия некоторого самосопряженного оператора \hat{A} на собственные функции оператора \hat{F} , использованные выше. Пусть имеем $\hat{A}\psi_n(\xi) = \Psi(\xi)$. Разложим новую функцию по полной ортонормированной системе тех же собственных функций:

$$\begin{aligned} \Psi(\xi) &= \hat{A}\psi_n(\xi) = \sum_{n'} c_{n'}^f \psi_{n'}(\xi); \\ c_{n'}^f &= \int d\xi \psi_{n'}^*(\xi) \Psi(\xi) = \int d\xi \psi_{n'}^*(\xi) \hat{A}\psi_n(\xi) = A_{n'n}^f. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Очевидно, что введенная матрица коэффициентов $A_{n'n}^f$ полностью характеризует действие оператора на функции этого базиса:

$$\hat{A}\psi_n(\xi) = \sum_{n'} A_{n'n}^f \psi_{n'}(\xi). \quad (3.18)$$

Т.о. каждому такому оператору можно сопоставить квадратную матрицу, матричные элементы которой вычисляются в определенном базисе. Матричное представление физических величин было введено Гайзенбергом.

Рассмотрим свойства введенных матриц. Из определения матричных элементов (3.17) имеем

$$\begin{aligned}
A_{n'n}^f &= \int d\xi \psi_{n'}^*(\xi) \hat{A} \psi_n(\xi) = \int d\xi \psi_n(\xi) \tilde{\hat{A}} \psi_{n'}^*(\xi); \\
A_{n'n}^{f*} &= \int d\xi \psi_n^*(\xi) \tilde{\hat{A}} \psi_{n'}(\xi) = \int d\xi \psi_n^*(\xi) \hat{A} \psi_{n'}(\xi) = A_{m'm}^f.
\end{aligned} \tag{3.19}$$

В первой строке мы использовали правило транспонирования, а во второй учли самосопряженность оператора \hat{A} . В обозначениях Дирака свойства матричных элементов самосопряженного оператора имеют вид:

$$A_{m'n'}^f = \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_{n'} \rangle = \langle \psi_{n'} | \hat{A} | \psi_n \rangle^*. \tag{3.19a}$$

Из этих соотношений видно, в частности, что диагональные матричные элементы самосопряженного оператора вещественны.

Обратимся к действию оператора \hat{A} на произвольную функцию $\Phi(\xi)$:

$$\hat{A}(\xi)\Phi(\xi) = \sum_{n'} b_{n'}^f \hat{A}(\xi)\psi_{n'}(\xi), \quad b_{n'}^f = \langle \psi_{n'} | \Phi \rangle. \tag{3.20}$$

Здесь мы разложили $\Phi(\xi)$ опять по собственным функциям оператора \hat{F} . Умножим (3.23) слева на $\psi_n^*(\xi)$ и проинтегрируем:

$$\begin{aligned}
\langle \psi_n | \hat{A} \Phi \rangle &= \int d\xi \psi_n^*(\xi) \hat{A} \Phi(\xi) = \\
&= \sum_{n'} \int d\xi \psi_n^*(\xi) \hat{A} \psi_{n'}(\xi) b_{n'}^f = \sum_n A_{nn}^f \langle \psi_{n'} | \hat{A} \Phi \rangle.
\end{aligned} \tag{3.21}$$

Для вектора состояния в некотором представлении это соотношение можно представить в виде

$$|\hat{A}\Phi\rangle = \hat{A}|\Phi\rangle. \tag{3.21a}$$

Сумму всех диагональных матричных элементов матрицы называют ее *следом* и обозначают знаком Sp (от немецкого слова Spur) или Tr (от английского Trace):

$$\text{Sp } \hat{A} = \sum_n A_{nn}. \tag{3.22}$$

Напомним, что известное правило перемножения двух матриц «строка на столбец» выражается формулой:

$$(AB)_{mn} = \sum_k A_{mk} B_{kn}, \tag{3.23}$$

т.е. суммирование выполняется по внутреннему индексу матриц. Значение следа от произведения матриц не меняется при их циклической перестановке:

$$\begin{aligned} \text{Sp} \hat{A} \hat{B} \hat{C} &= \sum_n (ABC)_{nn} = \sum_{nkm} A_{nk} B_{km} C_{mn} = \\ &= \sum_{kmn} B_{km} C_{mn} A_{nk} = \sum_k (BCA)_{kk} = \text{Sp} \hat{B} \hat{C} \hat{A}. \end{aligned} \quad (3.24)$$

§3.4. Переход между представлениями для операторов

Возникает вопрос, как связаны между собой матрицы одного и того же оператора, но вычисленные в разных базисах. Рассмотрим преобразование матриц оператора \hat{A} при переходе между базисами собственных функций (3.3) операторов \hat{F} и \hat{G} . Матричные элементы оператора \hat{A} в базисе собственных функций оператора \hat{G} имеют вид:

$$A_{mm'}^g = \int d\xi \varphi_m^*(\xi) \hat{A} \varphi_{m'}(\xi)$$

Переход между представлениями можно получить, подставив в матричные элементы (3.21) разложение функций $\psi_n(\xi)$ по $\varphi_m(\xi)$ (3.4):

$$\begin{aligned} \psi_n(\xi) &= \sum_m U_{mn}^+ \varphi_m(\xi); \\ A_{n'n}^f &= \int d\xi \psi_{n'}^* \hat{A} \psi_n = \int d\xi \sum_m U_{m'n'}^{+*} \varphi_m^* \hat{A} \sum_{m'} U_{m'n}^+ \varphi_{m'} = \sum_{mm'} U_{n'm} A_{mm'}^g U_{m'n}^+. \end{aligned} \quad (3.25)$$

Обратное преобразование матриц можно получить, умножив вторую строку в (3.25) на произведение $U_{l'n'}^+ U_{nl}$ и просуммировав по индексам n, n' :

$$\begin{aligned} \sum_{nn'} U_{l'n'}^+ A_{n'n}^f U_{nl} &= \\ &= \sum_{nn'} \sum_{mm'} U_{l'n'}^+ U_{n'm} A_{mm'}^g U_{m'n}^+ U_{nl} = \sum_{nn'} \sum_{mm'} \delta_{l'm} A_{mm'}^g \delta_{m'l} = A_{l'l}^g. \end{aligned} \quad (3.26)$$

Здесь мы воспользовались свойствами унитарного оператора \hat{U} . Преобразования (3.25) и (3.26) можно записать в краткой форме

$$\hat{A}^f = \hat{U} \hat{A}^g \hat{U}^+; \quad \hat{A}^g = \hat{U}^+ \hat{A}^f \hat{U}. \quad (3.27)$$

Нетрудно убедиться, что след матрицы не зависит от представления:

$$\text{Sp}\hat{A}^f = \text{Sp}\hat{U}\hat{A}^g\hat{U}^+ = \text{Sp}\hat{A}^g\hat{U}^+\hat{U} = \text{Sp}\hat{A}^g.$$

Здесь мы использовали свойство следа произведения матриц (3.24) и унитарность матрицы \hat{U} .

§3.5. Базис собственных функций операторов с непрерывным спектром

Понятия вектора состояния и матрицы были введены выше на основе базиса собственных функций операторов с дискретным спектром. Эти понятия могут быть обобщены также на базисы собственных функций операторов с непрерывным спектром. В этом случае число компонент векторов состояния и размерность матриц становятся бесконечными. Все формулы для перехода между разными представлениями сохраняются, но суммы по дискретным индексам заменяются соответствующими интегралами.

Важным примером являются операторы координаты и импульса. Для простоты выкладок будем рассматривать одномерное пространство. Приведем снова правила действия этих операторов на координатную волновую функцию:

$$\begin{aligned}\hat{x}\psi(x) &= x\psi(x) \\ \hat{p}_x\psi(x) &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\psi(x).\end{aligned}\tag{3.28}$$

Рассмотрим применение формул предыдущих разделов этой главы при замене операторов $\hat{F} \rightarrow \hat{x}$, $\hat{G} \rightarrow \hat{p}_x$. Уравнения на собственные функции и собственные значения этих операторов имеют вид

$$\begin{aligned}\hat{x}\psi_{x_0}(x) &= x_0\psi_{x_0}(x) \\ \hat{p}_x\varphi_p(x) &= p\varphi_p(x).\end{aligned}\tag{3.29}$$

Решение первого уравнения можно получить на основе следующих соотношений:

$$\begin{aligned}(x - x_0)\psi_{x_0}(x) &= 0, \quad (x - x_0)\delta(x - x_0) = 0; \\ \psi_{x_0}(x) &= \delta(x - x_0).\end{aligned}\tag{3.30}$$

Первое из них есть разность соответствующих строк (3.28) и (3.29),

второе является одним из свойств δ -функции; вторая строка является искомым решением. Собственная функция оператора импульса, нормированная на δ -функцию, известна (§1.9):

$$\varphi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp(ipx). \quad (3.31)$$

Рассмотрим последовательно координатное и импульсное представления для вектора состояния и матрицы оператора.

а) **Координатное представление.** Разложение произвольной функции по собственным функциям оператора координаты согласно (3.1) имеет вид:

$$\begin{aligned} \Psi(x) &= \int dx_0 c_{x_0}^x \psi_{x_0}(x), \\ c_{x_0}^x &= \int dx \psi_{x_0}^*(x) \Psi(x) = \int dx \delta(x - x_0) \Psi(x) = \Psi(x_0) \equiv \langle \psi_{x_0} | \Psi \rangle. \end{aligned} \quad (3.32)$$

Как и ожидалось, компонентами вектора состояния в координатном представлении является сама волновая функция $\langle x | \Psi \rangle \equiv \Psi(x)$.

Матрица оператора $\hat{A}(x)$ в координатном представлении записывается как

$$A_{x_0 x'_0} = \langle \psi_{x_0} | \hat{A} | \psi_{x'_0} \rangle = \int dx \delta(x - x_0) \hat{A}(x) \delta(x - x'_0) = \hat{A}(x_0) \delta(x_0 - x'_0). \quad (3.33)$$

Следовательно, матрица оператора координаты равна

$$(\hat{x})_{x_0 x'_0} = x_0 \delta(x_0 - x'_0). \quad (3.34)$$

Аналогично получаем для матрицы импульса:

$$(\hat{p}_x)_{x_0 x'_0} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_0} \delta(x_0 - x'_0). \quad (3.35)$$

б) **Импульсное представление.** Подобно вектору состояния в координатном представлении, компоненты вектора состояния в импульсном представлении равны $\langle p | \Psi \rangle \equiv \Psi(p)$

Матрица произвольного оператора $\hat{A}(x)$ в импульсном представлении есть

$$A_{pp'} = \int dx \frac{1}{2\pi\hbar} e^{-ipx/\hbar} \hat{A}(x) e^{-ip'x/\hbar}. \quad (3.36)$$

1. Рассмотрим случай $\hat{A}(x) = \hat{x}$.

$$\begin{aligned} \langle p | \hat{x} | p' \rangle &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int dx e^{-ipx/\hbar} x e^{-ip'x/\hbar} = \frac{1}{2\pi\hbar} \int dx e^{-ipx/\hbar} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p'} e^{-ip'x/\hbar} = \\ &= \frac{-i}{2\pi} \frac{\partial}{\partial p'} \int dx e^{ix(p'-p)/\hbar} = \frac{-i}{2\pi} \frac{\partial}{\partial p'} \cdot 2\pi \delta\left(\frac{p'-p}{\hbar}\right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial p'} \delta(p'-p). \end{aligned} \quad (3.37)$$

Следовательно, оператор координаты в импульсном представлении имеет вид:

$$\hat{x}^p = -i\hbar \frac{\partial}{\partial p}. \quad (3.38)$$

2. Рассмотрим теперь $\hat{A}(x) = \hat{p}(x) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$.

$$\begin{aligned} \langle p | \hat{p}_x | p' \rangle &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int dx e^{-ipx/\hbar} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right) e^{-ip'x/\hbar} = \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int dx e^{-i(p'-p)x/\hbar} p' = \frac{1}{2\pi\hbar} 2\pi p' \delta\left(\frac{p'-p}{\hbar}\right) = p\delta(p'-p). \end{aligned} \quad (3.39)$$

Отсюда заключаем, что действие оператора импульса на волновую функцию в импульсном представлении заключается в умножении этой функции на ее аргумент:

$$\hat{p}_x^p \Psi(p) = p \Psi(p). \quad (3.40)$$

§3.6. Матрица плотности

а) **Чистые состояния.** Состояние квантовой системы, описываемое произвольной волновой функцией (3.1) называют *чистым состоянием*, в отличие от смешанного состояния, которое будет рассмотрено позже. Для описания единым способом обоих типов состояний удобно ввести *матрицу плотности* $\hat{\rho}$. Для удобства приведем разложение произвольной функции по некоторому базису (3.1) снова, опустив для краткости указание на конкретный базис:

$$\Psi(\xi) = \sum_n c_n \psi_n(\xi) .$$

Матричные элементы $\hat{\rho}$ определим следующим равенством:

$$\rho_{nk} = c_k^* c_n. \quad (3.41)$$

Среднее значение оператора \hat{A} можно выразить через введенную матрицу плотности:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle &= \int d\xi \Psi^*(\xi) \hat{A} \Psi(\xi) = \sum_{kn} \int d\xi c_k^* \psi_k^*(\xi) \hat{A} c_n \psi_n(\xi) = \\ &= \sum_{kn} \rho_{nk} A_{kn} = \sum_n (\hat{\rho} \hat{A})_{nn} = \text{Sp} \hat{\rho} \hat{A}. \end{aligned} \quad (3.42)$$

Очевидно, что матрица плотности имеет нормировку:

$$\text{Sp} \hat{\rho} = \sum_n c_n^* c_n = 1. \quad (3.43)$$

Рассмотрим матричный элемент квадрата матрицы плотности.

$$\begin{aligned} (\hat{\rho}^2)_{nk} &= \sum_m \rho_{nm} \rho_{mk} = \sum_m c_m^* c_n c_k^* c_m = c_k^* c_n \sum_m |c_m|^2 = c_k^* c_n = \rho_{nk}; \\ \hat{\rho}^2 &= \hat{\rho}. \end{aligned} \quad (3.44)$$

Таким образом, квадрат матрицы плотности оказался равным самой матрице плотности. Это является признаком *чистого состояния*.

б) Смешанные состояния. Пусть имеется статистический ансамбль из N подсистем, каждая из которых с вероятностью W_k находится в квантовом состоянии ψ_k ($\sum_k W_k = 1$). В этом случае среднее от некоторой физической величины равно

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \sum_k W_k \langle \psi_k | \hat{A} | \psi_k \rangle = \sum_k W_k \text{Sp} \hat{\rho}^{(k)} \hat{A} = \text{Sp} \hat{\rho} \hat{A}; \\ \hat{\rho} &= \sum_k W_k \hat{\rho}^{(k)}. \end{aligned} \quad (3.45)$$

Здесь $\hat{\rho}^{(k)}$ означает матрицу плотности подсистемы в квантовом состоянии ψ_k и соответствует чистому состоянию. Матрица плотности $\hat{\rho}$ относится ко всему ансамблю и описывает *смешанное состояние*. Нетрудно убедиться, что она не удовлетворяет критерию (3.44). Покажем это на примере $N = 2$.

Пусть

$$\begin{aligned}\hat{\rho} &= \hat{\rho}_1 W_1 + \hat{\rho}_2 W_2; \\ W_1 + W_2 &= 1, \quad \hat{\rho}_1^2 = \hat{\rho}_1, \quad \hat{\rho}_2^2 = \hat{\rho}.\end{aligned}\tag{3.46}$$

Тогда

$$\begin{aligned}\hat{\rho}^2 &= \hat{\rho}_1^2 W_1^2 + \hat{\rho}_2^2 W_2^2 + W_1 W_2 (\hat{\rho}_1 \hat{\rho}_2 + \hat{\rho}_2 \hat{\rho}_1) = \\ &= \hat{\rho}_1 W_1^2 + \hat{\rho}_2 W_2^2 + W_1 W_2 [\rho_1 + \rho_2 - (\rho_1 - \rho_2)^2] = \\ &= \hat{\rho}_1 W_1 (W_1 + W_2) + \hat{\rho}_2 W_2 (W_2 + W_1) - W_1 W_2 (\hat{\rho}_1 - \hat{\rho}_2)^2 = \\ &= \hat{\rho} - W_1 W_2 (\hat{\rho}_1 - \hat{\rho}_2)^2 \neq \hat{\rho}.\end{aligned}\tag{3.47}$$

Рассмотрим важный случай, когда каждая подсистема находится в состоянии с определенной энергией, т.е. $\hat{H}\psi_k = E_k\psi_k$. В термодинамическом равновесии при температуре T вероятности W_k будут определяться энергией E_k :

$$W_k = \frac{1}{Z} e^{-E_k/kT}; \quad Z = \sum_k e^{-E_k/kT}.\tag{3.48}$$

Тогда для среднего значения физической величины \hat{A} будем иметь:

$$\begin{aligned}\langle \hat{A} \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_k e^{-E_k/k_B T} \text{Sp} \hat{\rho}^{(k)} \hat{A} = \frac{1}{Z} \sum_k e^{-E_k/k_B T} \langle \psi_k | \hat{A} | \psi_k \rangle = \\ &= \frac{1}{Z} \sum_k \langle \psi_k | e^{-\hat{H}/kT} \hat{A} | \psi_k \rangle = \text{Sp} \hat{\rho} \hat{A}; \quad \hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\hat{H}/kT}.\end{aligned}\tag{3.49}$$

в) Зависимость матрицы плотности от времени. Согласно (3.45) элементы матрицы плотности с учетом зависимости от времени в общем случае определяются уравнением

$$\rho_{nn'}(t) = \sum_k W_k \rho_{nn'}^{(k)}(t) = \sum_k W_k c_n^{(k)}(t) c_{n'}^{*(k)}(t).\tag{3.50}$$

Продифференцировав это уравнение по времени, получаем:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{nn'}(t) = \sum_k W_k \left\{ \frac{\partial c_n^{(k)}(t)}{\partial t} c_{n'}^{*(k)}(t) + c_n^{(k)}(t) \frac{\partial c_{n'}^{*(k)}(t)}{\partial t} \right\}.\tag{3.51}$$

Если матрица плотности определена коэффициентами разложения волновой функции по стационарным состояниям, то зависимость этих коэффициентов от времени известна. Согласно (2.15) имеем:

$$c_n^{(k)}(t) = c_n^{(k)} e^{-iE_n t/\hbar}$$

Подставив эту зависимость от времени в (3.51), получаем:

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho_{nn'}(t) &= \sum_k W_k \left\{ E_n c_n^{(k)}(t) c_{n'}^{*(k)}(t) - c_n^{(k)}(t) c_{n'}^{*(k)}(t) E_{n'} \right\} = \\
 &= \sum_k W_k \left\{ \langle n | \hat{H} \hat{\rho}^{(k)}(t) | n' \rangle - \langle n | \hat{\rho}^{(k)}(t) \hat{H} | n' \rangle \right\} = \\
 &= \langle n | \hat{H} \hat{\rho}(t) | n' \rangle - \langle n | \hat{\rho}(t) \hat{H} | n' \rangle.
 \end{aligned} \tag{3.52}$$

В операторном виде это уравнение можно записать как

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}(t)}{\partial t} &= \{ \hat{H} \hat{\rho}(t) - \hat{\rho}(t) \hat{H} \} = [\hat{H}, \hat{\rho}(t)]; \\
 \hat{\rho}(t) &= e^{-i\hat{H}t/\hbar} \hat{\rho}(0) e^{i\hat{H}t/\hbar}.
 \end{aligned} \tag{3.53}$$

§3.7. Представление Гайзенберга

До сих пор мы считали, что эволюция во времени измеряемых физических величин определяется изменением волновой функции в соответствии с волновым уравнением Шредингера (если, конечно, гамильтониан явно не зависит от времени).

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, t).$$

Однако, можно развить другой подход. Попробуем найти волновую функцию $\Psi(\mathbf{r}, t)$ по ее значению в некоторый момент времени t_0 с помощью некоторого оператора $\hat{U}(t, t_0)$:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \hat{U}(t, t_0) \Psi(\mathbf{r}, t_0). \tag{3.54}$$

Подставим в уравнение Шредингера:

$$\begin{aligned}
 i\hbar \left\{ \frac{\partial \hat{U}(t, t_0)}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t_0) \right\} &= \hat{H} \hat{U}(t, t_0) \Psi(\mathbf{r}, t_0); \\
 \left\{ i\hbar \frac{\partial \hat{U}(t, t_0)}{\partial t} - \hat{H} \hat{U}(t, t_0) \right\} \Psi(\mathbf{r}, t_0) &= 0.
 \end{aligned} \tag{3.55}$$

При произвольном $\Psi(\mathbf{r}, t_0)$ получаем уравнение для $U(t, t_0)$ (в дальнейшем положим $t_0 = 0$)

$$i\hbar \frac{\partial \hat{U}(t)}{\partial t} = \hat{H} \hat{U}(t). \quad (3.56)$$

Формальное решение этого уравнения имеет вид

$$\hat{U}(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t\right). \quad (3.57)$$

Т.о. зависимость волновой функции в представлении Шредингера определяется полностью введенным оператором $\hat{U}(t)$

$$\Psi_{\varnothing}(\mathbf{r}, t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t\right) \Psi_{\hat{A}}(\mathbf{r}, 0). \quad (3.58)$$

Здесь введена волновая функция в гайзенберговском представлении $\Psi_{\hat{A}}(\mathbf{r}, 0)$, которая от времени не зависит. Очевидно, что $\hat{U}(t)$ является унитарным оператором (учитываем самосопряженность гамильтониана)

$$U^+ = e^{i\hat{H}t/\hbar}; \quad \hat{U}^+ \hat{U} = 1. \quad (3.59)$$

Любой оператор в гайзенберговском представлении записывается согласно общей теории:

$$\begin{aligned} \hat{A}_{\Gamma}(t) &= U^+(t) \hat{A}_{\varnothing} \hat{U}(t) = e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{A}_{\varnothing} e^{-i\hat{H}t/\hbar}; \\ i\hbar \frac{\partial \hat{A}_{\Gamma}(t)}{\partial t} &= -\hat{H} e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{A}_{\varnothing} e^{-i\hat{H}t/\hbar} + e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{A}_{\varnothing} e^{-i\hat{H}t/\hbar} \hat{H} = [\hat{A}_{\Gamma}(t), \hat{H}]. \end{aligned} \quad (3.60)$$

Отсюда следует, что операторы в гайзенберговском представлении зависят от времени в отличие от оператора производной по времени в представлении Шредингера: там этот оператор от времени не зависит. Т.о. волновые функции в гайзенберговском представлении от времени не зависят, эта зависимость переносится на операторы (аналогично описанию временной эволюции состояния объекта в движущейся системе координат).

4. ОДНОМЕРНОЕ ДВИЖЕНИЕ

§4.1. Разделение переменных

Если потенциальная энергия частицы, движущейся в трехмерном пространстве, зависит только от одной координаты (например, x), то уравнение Шредингера сводится к одномерному движению.

$$\frac{\partial^2 \Psi(\mathbf{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(\mathbf{r})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi(\mathbf{r})}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(x)] \Psi(\mathbf{r}) = 0. \quad (4.1)$$

В этом случае возможно разделение переменных:

$$\Psi(x, y, z) = \psi(x)\varphi(y, z). \quad (4.2)$$

Уравнение (4.1) приобретает вид

$$\begin{aligned} \psi''_{xx}(x)\varphi(y, z) + \psi(x) [\varphi''_{yy}(y, z) + \varphi''_{zz}(y, z)] + \\ + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(x)] \psi(x)\varphi(y, z) = 0. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Поделим это уравнение на $\psi(x)\varphi(y, z)$ и перенесем в правую часть уравнения выражение, не зависящее от координаты x .

$$\frac{\psi''_{xx}(x)}{\psi(x)} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(x)] = -\frac{\varphi''_{yy}(y, z) + \varphi''_{zz}(y, z)}{\varphi(y, z)} = \text{const}. \quad (4.4)$$

В результате оказалось, что левая часть уравнения зависит только от x , а правая – только от y, z . Равенство возможно только в случае, если обе части являются константой. Приравняв поочередно обе части уравнения этой константе, получаем два уравнения:

$$-\varphi''_{yy}(y, z) - \varphi''_{zz}(y, z) = \text{const} \cdot \varphi(y, z), \quad (4.5)$$

$$\psi''(x) + \frac{2m}{\hbar^2} [E_1 - U(x)] \psi(x) = 0. \quad (4.6)$$

Первое уравнение описывает свободное движение, а второе - одномерное движение в поле с потенциальной энергией $U(x)$.

К таким же одномерным движениям сводится задача о частице с потенциальной энергией $U(x, y, z) = U_1(x) + U_2(y) + U_3(z)$.

§4.2. Частица в одномерной потенциальной яме

Рассмотрим движение частицы в бесконечно глубокой потенциальной яме. Потенциальная энергия такова:

$$U(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < a \\ \infty, & x \leq 0, x \geq a \end{cases} \quad (4.7)$$

Поскольку частица заключена между бесконечно высокими стенками, то $\psi(x) = 0$ при $x \leq 0$ и $x \geq a$. В области $0 < x < a$ она движется свободно

$$\psi''(x) + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi(x) = 0. \quad (4.8)$$

Обозначив $k^2 = 2mE / \hbar^2$, получаем $\psi'' + k^2\psi = 0$. С математической точки зрения мы имеем дифференциальное уравнение второго порядка с постоянными коэффициентами. Общее решение имеет вид:

$$\Psi(x) = A e^{r_1 x} + B e^{r_2 x}. \quad (4.9)$$

где r_1 и r_2 - корни характеристического уравнения $k^2 + r^2 = 0$: $r_1 = +ik$, $r_2 = -ik$. Коэффициенты A и B находим из граничных условий.

Граничные условия слева: $A + B = 0$, справа: $A e^{ika} + B e^{-ika} = 0$. Отсюда получаем

$$\begin{aligned} A = -B, \quad A(e^{ika} - e^{-ika}) &= A 2i \sin ka = 0; \\ k_n = \pi n / a, \quad n = \pm 1, \pm 2, \dots, \quad \psi_n(x) &= A \sin k_n x. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Здесь $n \neq 0$, т.к. это означало бы отсутствие частицы ($\psi(x) \equiv 0$). Энергетический спектр оказался дискретным, что характерно для финитного движения.

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi n}{a} \right)^2. \quad (4.11)$$

Обсудим, насколько важна дискретность? Для этого заметим

$$\frac{E_{n+1} - E_n}{E_n} = \frac{2n+1}{n^2} \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}. \quad (4.12)$$

Таким образом, дискретность несущественна при больших квантовых числах $n \rightarrow \infty$. Нормировка функции определяет неизвестную пока константу A .

$$\int |\psi_n(x)|^2 dx = 4|A|^2 \int_0^a dx \sin^2 \frac{\pi n}{a} x = 2|A|^2 a = 1; \quad |A| = \sqrt{\frac{1}{2a}}. \quad (4.13)$$

Плотность вероятности найти частицу в точке x равна

$$|\psi_n(x)|^2 = \frac{2}{a} \sin^2 \frac{\pi n}{a} x. \quad (4.14)$$

Выводы:

- а) Возникло квантование энергии E_n ;
- б) Даже в основном состоянии E_1 нет покоя;
- в) Дискретность особо важна при малых n и a ;
- г) При $n \rightarrow \infty$ квантование несущественно.

§4.3. Линейный гармонический осциллятор

Потенциальная энергия многих физических систем обладает минимумом в некоторой точке пространства. Разлагая ее в ряд вблизи этой точки (для одномерного движения) получаем:

$$U = U(0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \right)_0 x^2 + \dots$$

Здесь x - отклонение от положения равновесия (линейный член отсутствует вследствие условия $\partial U / \partial x|_0 = 0$). Из классической механики известно, что при малых отклонениях от равновесия частица совершает гармонические колебания вблизи положения равновесия. Решим эту задачу на основе квантовой механики, сохранив в разложении только первых два члена. Будем отсчитывать энергию от значения $U(0)$, тогда потенциальную энергию можно привести к виду

$$U(x) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \right)_0 x^2 = \frac{m\omega^2}{2} x^2.$$

Уравнение на собственные функции и собственные значения оператора Гамильтона:

$$\hat{H}\Psi(x) = E\Psi(x), \quad \hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} x^2. \quad (4.15)$$

Перейдем к безразмерным величинам

$$\xi = x \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}; \quad \varepsilon = \frac{2E}{\hbar\omega}. \quad (4.16)$$

Тогда для (4.15) получаем

$$\left(\frac{d^2}{d\xi^2} - \xi^2 + \varepsilon \right) \Psi(\xi) = 0. \quad (4.17)$$

Иследуем сначала $\Psi(\xi)$ при $\xi \rightarrow \infty$. Опуская ε по сравнению с ξ^2 , имеем

$$\left(\frac{d^2}{d\xi^2} - \xi^2 \right) \Psi_\infty(\xi) = 0. \quad (4.18)$$

Решением этого уравнения является функция $\Psi_\infty(\xi) = \exp(\pm \xi^2 / 2)$.

Проверка:

$$\Psi'_\infty = \pm \xi \exp\left(\pm \frac{\xi^2}{2}\right); \quad \Psi''_\infty \approx \xi^2 \exp\left(\pm \frac{\xi^2}{2}\right), \quad \xi \rightarrow \infty.$$

Очевидно, что уравнение (4.18) удовлетворяется. Поскольку $\Psi_\infty(\xi)$ должна быть конечной, то физический смысл имеет только функция, убывающая при $\xi \rightarrow \infty$: $\exp(-\xi^2/2)$. Т.о. решение можно искать в виде

$$\Psi(\xi) = \varphi(\xi) \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right). \quad (4.19)$$

Подставим в уравнение:

$$\Psi' = (\varphi' - \varphi \xi) \exp(\dots), \quad \Psi'' = (\varphi'' - 2\xi \varphi' - \varphi + \varphi \xi^2) \exp(\dots); \quad (4.20)$$

$$\varphi'' - 2\xi \varphi' + (\varepsilon - 1)\varphi = 0.$$

Ищем решение уравнения (4.20) в виде полинома, который должен быть конечным для обеспечения правильного поведения функции (4.19) при $\xi \rightarrow \infty$:

$$\varphi(\xi) = \sum_{k=0}^n a_k \xi^k. \quad (4.21)$$

Подстановка (4.21) в уравнение (4.18) дает

$$\sum_k^n \{k(k-1)\xi^{k-2} - 2k\xi^k + (\xi-1)\xi^k\} a_k = 0.$$

Приравняв нулю общий коэффициент при степени ξ^k , получаем:

$$(k+2)(k+1)a_{k+2} - 2ka_k + (\varepsilon-1)a_k = 0;$$

$$a_{k+2} = \frac{2k+1-\varepsilon}{(k+2)(k+1)} a_k.$$

Конечность полинома требует $a_{n+2} = 0$ при $a_n \neq 0$. Отсюда получаем $\varepsilon_n = 2(n+1)$ или

$$E_n = \frac{\varepsilon_n \hbar \omega}{2} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega, \quad n \geq 0; \quad (4.22)$$

$$\Psi_n(\xi) = C_n e^{-\xi^2/2} \varphi_n(\xi),$$

где $\varphi_n(\xi)$ удовлетворяет уравнению

$$\left\{ \frac{d^2}{d\xi^2} - 2\xi \frac{d}{d\xi} + 2n \right\} \varphi_n(\xi) = 0. \quad (4.23)$$

Конечные при конечных ξ решения (4.23) существуют только при целых n и являются полиномами Эрмита, которые определяются формулой

$$\varphi_n(\xi) = H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}. \quad (4.24)$$

Нормированная собственная функция равна

$$\Psi_n(\xi) = C_n e^{-\xi^2/2} H_n(\xi), \quad C_n = \left(\sqrt{\pi} n! 2^n\right)^{-1/2}. \quad (4.25)$$

Таким образом, имеем дискретный энергетический спектр, движение финитно.

Основное состояние: ($n = 0$)

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}; \quad H_0 = 1, \quad A_0 = (\pi)^{-1/4};$$

$$\Psi_0(\xi) = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\xi^2/2}, \quad \Psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{1/4} e^{-x^2 m\omega/2\hbar}. \quad (4.26)$$

Функции, относящиеся к разным n - ортогональны

$$\int d\xi \Psi_m(\xi) \Psi_n(\xi) = \delta_{mn}. \quad (4.27)$$

Матричные элементы координаты осциллятора равны

$$\xi_{mn} = \langle m|\xi|n\rangle = \int d\xi \Psi_m(\xi) \xi \Psi_n(\xi). \quad (4.28)$$

Вычисление интеграла в (4.28) облегчается существованием рекуррентных соотношений между собственными функциями $\Psi_n(\xi)$.

Согласно (4.24) для полиномов Эрмита имеем:

$$H'_n = (-1)^n 2\xi e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^2} e^{-\xi^2} + (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^{n+1}}{d\xi^{n+1}} e^{-\xi^2} = 2\xi H_n - H_{n+1}; \quad (4.29)$$

$$H''_n = 2H_n + 2\xi H'_n - H'_{n+1}.$$

Подставив эти соотношения в уравнение (4.23) и используя (4.29), получаем:

$$H'_{n+1} = 2(n+1)H_n; \quad \xi H_n = nH_{n-1} + \frac{1}{2}H_{n+1}. \quad (4.30)$$

Используя второе из этих равенств, запишем соотношение для нормированной волновой функции осциллятора:

$$\xi \Psi_n = c_n e^{-\xi^2/2} \xi H_n = \left(\sqrt{\pi} 2^n n!\right)^{-1/2} \left(nH_{n-1} + \frac{1}{2}H_{n+1}\right) e^{-\xi^2/2} =$$

$$= \left\{ \sqrt{\frac{n}{2}} \sqrt{\frac{1}{\sqrt{\pi} 2^{n-1} (n-1)!}} H_{n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \sqrt{\frac{1}{\sqrt{\pi} 2^{n+1} (n+1)!}} H_{n+1} \right\} e^{-\xi^2/2} = (4.31)$$

$$= \sqrt{\frac{n}{2}} \Psi_{n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \Psi_{n+1}.$$

Используя это выражение и ортонормировку собственных функций,

получаем немедленно из определения матричного элемента (4.28):

$$\begin{aligned}\langle n+1|\xi|n\rangle &= \int d\xi \Psi_{n+1} \left(\sqrt{\frac{n}{2}} \Psi_{n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \Psi_{n+1} \right) = \sqrt{\frac{n+1}{2}}; \\ \langle n-1|\xi|n\rangle &= \int d\xi \Psi_{n-1} \left(\sqrt{\frac{n}{2}} \Psi_{n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \Psi_{n+1} \right) = \sqrt{\frac{n}{2}}.\end{aligned}\quad (4.32)$$

Вернувшись к координатам с обычной размерностью, имеем:

$$\langle n|\hat{x}|n+1\rangle = \langle n+1|\hat{x}|n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar(n+1)}{2m\omega}}. \quad (4.33)$$

§4.4. Движение частицы в поле потенциального барьера

Рассмотрим случай барьера конечной высоты:

$$\begin{aligned}U(x) &= 0 \quad \text{äëÿ} \quad x < 0 \quad (1), \\ U(x) &= U_0 \quad \text{äëÿ} \quad x \geq 0 \quad (2).\end{aligned}\quad (4.34)$$

Стационарные уравнения Шредингера для первой и второй областей аналогичны:

$$\begin{aligned}\frac{d^2\psi_1(x)}{dx^2} + k_1^2\psi_1(x) &= 0, \quad k_1^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}; \\ \frac{d^2\psi_2(x)}{dx^2} + k_2^2\psi_2(x) &= 0, \quad k_2^2 = \frac{2m(E-U_0)}{\hbar^2}.\end{aligned}\quad (4.35)$$

Общий вид решений дифференциальных уравнений второго порядка с постоянными коэффициентами следующий:

$$\begin{aligned}\psi_1(x) &= A_1 e^{ik_1 x} + B_1 e^{-ik_1 x}; \\ \psi_2(x) &= A_2 e^{ik_2 x} + B_2 e^{-ik_2 x}.\end{aligned}\quad (4.36)$$

Здесь k_1 и k_2 являются волновыми векторами соответствующих волн в первой и второй областях. Слагаемые с коэффициентами A описывают движение частиц слева направо, а с коэффициентами B - справа налево. Зададим поток частиц слева:

$$J_0 = \frac{i\hbar}{2m} (\psi_1 \nabla \psi_1^* - \psi_1^* \nabla \psi_1) = \frac{\hbar k_1}{m} |A_1|^2. \quad (4.37)$$

Пусть J_0 будет таково, что $A_1 = 1$. Остальные постоянные получаем из условия непрерывности волновой функции и ее производной на границе областей при $x = 0$:

$$\psi_1(0) = \psi_2(0); \quad \psi_1'(0) = \psi_2'(0). \quad (4.38)$$

Из физических соображений можно положить $B_2 = 0$, т.к. в области 2 нет отраженной волны. Подставляя (4.36) в (4.38), получаем

$$\begin{aligned} 1 + B_1 &= A_2, \\ k_1(1 - B_1) &= k_2 A_2; \end{aligned} \quad (4.39)$$

$$B_1 = \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2}, \quad A_2 = \frac{2k_1}{k_1 + k_2}.$$

а) Если $E > U_0$, то k_1 и k_2 - вещественны. Так как $B_1 \neq 0$, то имеется отраженная волна в отличие от классической механики. Потоки прошедших барьер и отраженных частиц соответственно равны:

$$J_D = \frac{\hbar k_2}{m} |A_2|^2, \quad J_R = \frac{\hbar k_1}{m} |B_1|^2. \quad (4.40)$$

Введем коэффициенты прохождения потоков частиц D и их отражения R соответственно:

$$D = \frac{J_D}{J_0} = \frac{4k_1 k_2}{(k_1 + k_2)^2}, \quad R = \frac{J_R}{J_0} = \left(\frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \right)^2. \quad (4.41)$$

Очевидно, что $R + D = 1$. Это выражает закон сохранения числа частиц.

б) Пусть теперь $E < U_0$. Очевидно, что в этом случае волновой вектор k_2 оказывается чисто мнимым. Обозначим его через $k_1 = i\kappa$, где κ вещественно. Из уравнений (4.39) получаем:

$$B_1 = \frac{k_1 - i\kappa}{k_1 + i\kappa}; \quad R = \left| \frac{k_1 - i\kappa}{k_1 + i\kappa} \right|^2 = 1. \quad (4.42)$$

Таким образом, поток частиц полностью отражается. Очевидно, что $D = 1 - R = 0$. Отраженная волна имеет вид:

$$\psi_R(x) = \frac{k_1 - i\kappa}{k_1 + i\kappa} e^{-ik_1 x} = e^{-i(k_1 x - \delta)}; \quad \operatorname{tg} \delta = \frac{2k_1 \kappa}{k_1^2 - \kappa^2} \quad (4.43)$$

В отраженной волне произошел лишь сдвиг фазы. Хотя отражение полное, тем не менее, частицы проникают отчасти в «запретную» область перед своим отражением. Амплитуда вероятности нахождения частицы в этой области является затухающей функцией расстояния от границы «запретной» области:

$$\psi_2(x) = \frac{2k_1}{k_2 + i\kappa} e^{-\kappa x}. \quad (4.44)$$

Этот результат говорит о том, что если бы барьер был конечной ширины, то часть частиц проникла бы за барьер - туннельный эффект.

§4.4. Туннельный эффект

Рассмотрим проникновение частиц сквозь барьер на примере движения частицы в поле δ -образного потенциала: $U(x) = U_{eff} \delta(x)$. Константа U_{eff} имеет размерность произведения энергии на длину и характеризует эффективность барьера. Стационарное уравнение Шредингера принимает вид

$$-\psi'' + \frac{2mU_{eff}}{\hbar^2} \delta(x) \psi(x) = k^2 \psi(x); \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}. \quad (4.45)$$

Общее решение запишем аналогично (4.36):

$$\begin{aligned} \psi_1(x) &= A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx}, \\ \psi_2(x) &= A_2 e^{ikx} + B_2 e^{-ikx}. \end{aligned} \quad (4.46)$$

Поток частиц падает на барьер снова слева, для простоты положим $A_1 = 1$. Коэффициент $B_2 = 0$, поскольку справа от барьера нет потока отраженных частиц. Непрерывность волновой функции в точке $x = 0$ дает:

$$\psi_1(0) = \psi_2(0); \quad 1 + B_1 = A_2. \quad (4.47)$$

Проинтегрируем уравнение (4.45) в пределах $(-\varepsilon \leq x \leq \varepsilon)$, $\varepsilon \rightarrow +0$:

$$\psi_1'(-0) - \psi_2'(0) + \frac{2mU_{eff}}{\hbar^2} \psi(0) = 0. \quad (4.48)$$

Интеграл от правой части обратился в нуль после предельного перехода $\varepsilon \rightarrow +0$. После подстановки сюда выражений (4.46) получаем:

$$ik - B_1 ik - ikA_2 + \frac{2mU_{eff}}{\hbar^2} A_2 = 0. \quad (4.49)$$

Это уравнение совместно с (4.47) дают

$$A_2 = \frac{-ik\hbar^2}{-ik\hbar^2 + mU_{eff}}; \quad B_1 = \frac{-mU_{eff}}{-ik\hbar^2 + mU_{eff}}. \quad (4.50)$$

Отсюда для коэффициентов прохождения и отражения получаем:

$$D = |A_2|^2 = \frac{(k\hbar^2)^2}{(k\hbar^2)^2 + (mU_{eff})^2}; \quad (4.51)$$

$$R = |B_1|^2 = \frac{(mU_{eff})^2}{(k\hbar^2)^2 + (mU_{eff})^2}.$$

Как и следовало ожидать, закон сохранения частиц выполняется: $D + R = 1$. Очевидно, что туннелирование частиц сквозь барьер является чисто квантовым эффектом (коэффициент прохождения сквозь барьер D обращается в нуль при равенстве нулю постоянной Планка). Согласно формуле (4.51) коэффициент прохождения существенно уменьшается при увеличении массы частицы. Например, при сравнительно малых скоростях, когда выполняется условие $k\hbar^2 \ll mU_{eff}$, замена электрона на протон при тех же остальных параметрах приводит к уменьшению прозрачности барьера более, чем в $3 \cdot 10^6$ раз.

5. ДВИЖЕНИЕ ЧАСТИЦЫ В ПОЛЕ ЦЕНТРАЛЬНЫХ СИЛ

§5.1. Разделение переменных

Развитый выше аппарат квантовой механики позволяет приступить к изучению свойств реальных систем. Важным случаем является движение в поле сил, обладающих центральной симметрией. К таким системам относится, например, атом водорода. Один электрон движется в электрическом поле положительно заряженного ядра, потенциальная энергия имеет вид $U(\mathbf{r}) = -e^2/r$ и обладает шаровой симметрией. В более общем случае мы имеем дело с гамильтонианом

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(r), \quad (5.1)$$

где $U(\mathbf{r})$ зависит только от модуля радиуса вектора: $U(\mathbf{r}) = U(r)$, т.е. гамильтониан инвариантен относительно поворотов на любой угол вокруг любой оси, проходящей через начало координат. Это означает, что кроме энергии интегралами движения являются момент количества движения и его квадрат, что выражается коммутаторами

$$\hat{H}\hat{\mathbf{L}} - \hat{\mathbf{L}}\hat{H} = 0 \quad \text{è} \quad \hat{H}\hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2\hat{H} = 0. \quad (5.2)$$

Мы будем искать решения стационарного уравнения Шредингера, соответствующее состояниям с заданными значениями этих трех величин. Это уравнение запишем в следующем виде:

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + E - U(r) \right\} \Psi(\mathbf{r}) = 0. \quad (5.3)$$

При сферической симметрии удобно записать оператор Лапласа в сферической системе координат $x, y, z \rightarrow r, \theta, \varphi$. Вводя обычные соотношения

$$x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad y = r \sin \theta \sin \varphi, \quad z = r \cos \theta,$$

получим, вычислив соответствующие производные:

$$\Delta = \frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial z^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta, \varphi}. \quad (5.4)$$

Здесь введен оператор $\Delta_{\theta, \varphi}$, зависящий только от угловых переменных

$$\Delta_{\theta, \varphi} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (5.5)$$

Т.о. стационарное уравнение Шредингера можно записать как

$$\left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(r)] + \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta \varphi} \right\} \Psi(r, \theta, \varphi) = 0. \quad (5.6)$$

Это уравнение допускает разделение переменных, решение можно искать в виде

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi). \quad (5.7)$$

Подставим это в уравнение (5.6) и перенесем в правую часть выражение с оператором $\Delta_{\theta, \varphi}$

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} [E - U(r)] \right\} RY = -\Delta_{\theta, \varphi} RY. \quad (5.8)$$

Поделив на RY , замечаем, что слева исчезла функция Y , а справа – R :

$$\frac{1}{R(r)} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} [E - U(r)] \right\} R(r) = -\frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \Delta_{\theta, \varphi} Y(\theta, \varphi). \quad (5.9)$$

Левая часть уравнения зависит только от r , а правая – только угловых переменных θ, φ . Это значит, что каждая из них является величиной постоянной, которую обозначим через λ . В результате мы получаем два уравнения

$$\begin{aligned} -\Delta_{\theta, \varphi} Y(\theta, \varphi) &= \lambda Y(\theta, \varphi); \\ \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} [E - U(r)] \right\} R(r) &= \lambda R(r). \end{aligned} \quad (5.10)$$

Займемся вначале решением уравнения для угловых переменных.

Очевидно, что оно одинаково для любой зависимости $U(r)$.

§5.2. Собственные функции и собственные значения оператора момента и его квадрата

Оператор момента в квантовой теории имеет тот же вид, что и в классической механике, если координату и импульс заменить на соответствующие операторы:

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{L}} &= [\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}], \quad \hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2; \\ \hat{L}_x &= y\hat{p}_z - z\hat{p}_y, \quad \hat{L}_y = z\hat{p}_x - x\hat{p}_z, \quad \hat{L}_z = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x.\end{aligned}\quad (5.11)$$

Введем безразмерный оператор момента $\hat{\mathbf{I}}$: $\hat{\mathbf{L}} = \hbar\hat{\mathbf{I}}$. Простое вычисление дает следующие коммутационные соотношения для операторов момента $\hat{\mathbf{I}}$.

$$\begin{aligned}[\hat{l}_x, \hat{l}_y] &= i\hat{l}_z, \quad [\hat{l}_y, \hat{l}_z] = i\hat{l}_x, \quad [\hat{l}_z, \hat{l}_x] = i\hat{l}_y; \\ [\hat{\mathbf{I}}^2, \hat{l}_x] &= [\hat{\mathbf{I}}^2, \hat{l}_y] = [\hat{\mathbf{I}}^2, \hat{l}_z] = 0.\end{aligned}\quad (5.12)$$

Для дальнейшего будет полезно привести коммутационные соотношения для линейных комбинаций момента $\hat{l}_{\pm} = \hat{l}_x \pm i\hat{l}_y$:

$$\begin{aligned}[\hat{l}_-, \hat{l}_z] &= \hat{l}_-, \quad [\hat{l}_+, \hat{l}_z] = -\hat{l}_+, \quad [\hat{l}_+, \hat{l}_-] = 2\hat{l}_z; \\ \hat{\mathbf{I}}^2 &= \hat{l}_+\hat{l}_- + \hat{l}_z^2 - \hat{l}_- = \hat{l}_-\hat{l}_+ + \hat{l}_z^2 + \hat{l}_z.\end{aligned}\quad (5.13)$$

Коммутативность квадрата полного момента со всеми операторами компонент момента означает, что он может иметь общую систему собственных функций с любой из компонент. В сферической системе координат выражения, соответствующие (5.11) приобретают следующий вид:

$$\begin{aligned}\hat{l}_x \pm i\hat{l}_y &= \hat{l}_{\pm} = e^{\pm i\varphi} i \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \\ \hat{l}_z &= -i \frac{\partial}{\partial \varphi}; \\ \hat{\mathbf{l}}^2 &= \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2 = - \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right].\end{aligned}\tag{5.14}$$

Отсюда видно, что угловая часть оператора Лапласа (5.5) совпадает с оператором квадрата момента импульса.

Перейдем к непосредственному вычислению собственных функций и собственных значений оператора момента и его квадрата. Итак, согласно (5.10) имеем уравнение:

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{l}}^2 Y(\theta, \varphi) &= -\Delta_{\theta, \varphi} Y(\theta, \varphi) = \\ &= - \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} Y(\theta, \varphi) = \lambda Y(\theta, \varphi).\end{aligned}\tag{5.15}$$

Очевидно, что оно также допускает разделение переменных:

$$Y(\theta, \varphi) = X(\theta)Z(\varphi).\tag{5.16}$$

Выполним действия, подобные разделению переменных в (5.8):

$$-\frac{1}{Z(\varphi)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} Z(\varphi) = \frac{1}{X(\theta)} \left\{ \lambda \sin^2 \theta + \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right\} X(\theta).\tag{5.17}$$

Снова левая и правая части уравнения должны быть равны константе (которую обозначим через l_z^2), поскольку они являются функциями разных переменных θ и φ . Левая часть уравнения дает

$$-\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} Z(\varphi) = \hat{l}_z^2 Z(\varphi) = l_z^2 \cdot Z(\varphi).\tag{5.18}$$

Это означает, что нужно найти решение уравнения на собственные функции и собственные значения оператора \hat{l}_z .

$$\hat{l}_z Z(\varphi) = -i \frac{\partial}{\partial \varphi} Z(\varphi) = l_z Z(\varphi).\tag{5.19}$$

Решение этого уравнения очевидно: $Z(\varphi) = C \exp(il_z \varphi)$. Поскольку φ -

циклическая переменная, условие однозначности решения имеет вид $Z(\varphi + 2\pi) = Z(\varphi)$. Отсюда следует:

$$e^{il_z(\varphi+2\pi)} = e^{il_z\varphi}, \quad e^{i2\pi l_z} = 1; \quad l_z = m, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2... \quad (5.20)$$

Константу C получаем из условия нормировки функции $Z(\varphi)$.

$$\int_0^{2\pi} d\varphi |Z(\varphi)|^2 = |C|^2 \int_0^{2\pi} d\varphi = 1, \quad |C| = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}; \quad (5.21)$$

$$Z_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}.$$

Нетрудно убедиться, что эти функции ортонормированы

$$\int_0^{2\pi} Z_m^*(\varphi) Z_{m'}(\varphi) d\varphi = \delta_{mm'}. \quad (5.22)$$

Перейдем к оставшемуся уравнению для $X(\theta)$:

$$\frac{1}{X(\theta)} \left\{ \lambda \sin^2 \theta + \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right\} X(\theta) = l_z^2. \quad (5.23)$$

Учитывая, что константа стала теперь известной: $l_z^2 = m^2$, перепишем (5.23) в следующем виде:

$$\left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} + \lambda \right\} X(\theta) = 0. \quad (5.24)$$

Это уравнение известно в теории шаровых функций. Оно имеет решения, удовлетворяющие условиям конечности и однозначности при $\lambda = l(l+1)$, где l - целое число и $l \geq |m|$. Решениями являются присоединенные полиномы Лежандра $X(\theta) = \text{const} \cdot P_l^m(\cos \theta)$, определяемые выражением:

$$P_l^m(u) = \sqrt{(1-u^2)^m} \frac{d^m}{du^m} P_l(u); \quad (-1 \leq u \leq 1),$$

где $P_l(u)$ – обычные полиномы Лежандра.

В результате решениями уравнения Шредингера для угловых переменных являются с точностью до множителя произведения

$P_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi}$, называемые *сферическими функциями*. С учетом нормировки имеем для $m \geq 0$:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^m \left\{ \frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right\}^{1/2} P_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi}, \quad (m \geq 0). \quad (5.25a)$$

Сферические функции для $m < 0$ определяются соотношением:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \left\{ \frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right\}^{1/2} P_l^{-m}(\cos\theta)e^{im\varphi}, \quad (m < 0). \quad (5.25b)$$

Эти функции ортонормированны

$$\int Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta d\varphi = \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (5.26)$$

Таким образом, собственные функции оператора момента импульса и его квадрата оказываются с математической точки зрения сферическими функциями.

§5.3. Матричные элементы оператора момента

Согласно общим правилам, матричный элемент оператора компоненты момента, вычисленный в базисе волновых функций (5.25) с заданным значением l равен:

$$\langle m | \hat{l}_x | m' \rangle = \int d\varphi \sin\theta d\theta Y_{lm}^*(\theta, \varphi) \hat{l}_x Y_{lm'}(\theta, \varphi). \quad (5.27)$$

Вычисления этого интеграла можно избежать, используя матричный метод и коммутационные соотношения операторов $\hat{l}_-, \hat{l}_+, \hat{l}_z$. Упростим обозначения, опустив индекс l : $Y_{lm} = \psi_m$ ($-l \leq m \leq l$). Очевидно, что

$$\hat{l}_z \psi_m = m \psi_m. \quad (5.28)$$

Сначала выясним, какие матричные элементы отличны от нуля. Подействуем оператором \hat{l}_z на функцию $\hat{l}_+ \psi_m$

$$\begin{aligned} \hat{l}_z \hat{l}_+ \psi_m &= (\hat{l}_+ + \hat{l}_+ \hat{l}_z) \psi_m = \hat{l}_+ \psi_m + \hat{l}_+ m \psi_m = (m+1) \hat{l}_+ \psi_m; \\ \hat{l}_z \hat{l}_+ \psi_m &= (m+1) \hat{l}_+ \psi_m. \end{aligned} \quad (5.29)$$

Это значит, что с точностью до произвольной константы волновые

функции $\hat{l}_+ \psi_m = \text{const} \cdot \psi_{m+1}$. Отсюда легко определить неравные нулю матричные элементы:

$$\langle m' | \hat{l}_+ | \psi_m \rangle = \text{const} \langle \varphi_{m'} | \varphi_{m+1} \rangle = \text{const} \delta_{m', m+1}. \quad (5.30)$$

Таким образом, единственный матричный элемент оператора \hat{l}_+ , отличный от нуля, соответствует повышению квантового числа m на единицу. Очевидно, что подействовав этим оператором на волновую функцию с максимальным значением проекцией момента $m=l$, получим нуль:

$$\hat{l}_+ \psi_l = 0, \quad (5.31)$$

поскольку таких функций не существует.

Аналогично уравнениям (5.29), (5.30) получаем:

$$\begin{aligned} \hat{l}_z \hat{l}_- \psi_m &= (-\hat{l}_- + \hat{l}_- \hat{l}_z) \psi_m = (m-1) \hat{l}_- \psi_m; \\ \langle m' | \hat{l}_- | \psi_m \rangle &= \text{const} \cdot \langle \psi_{m'} | \psi_{m-1} \rangle = \text{const} \cdot \delta_{m', m-1}. \end{aligned} \quad (5.32)$$

Единственный матричный элемент оператора \hat{l}_- , отличный от нуля, соответствует уменьшению квантового числа m на единицу. Очевидно, что произведение операторов \hat{l}_- и \hat{l}_+ в любом порядке имеет только диагональный матричный элемент.

Рассмотрим матричные элементы от $\hat{\mathbf{I}}^2$. Подействовав оператором $\hat{l}_- \hat{l}_+$ на ψ_l , получаем нуль по причине (5.31).

$$\hat{l}_- \hat{l}_+ \psi_l = (\hat{\mathbf{I}}^2 - \hat{l}_z^2 - \hat{l}_z) \psi_l = \hat{\mathbf{I}}^2 \psi_l - l(l+1) \psi_l = 0. \quad (5.33)$$

Отсюда видно, что уравнение на собственные функции дает следующий результат для собственного значения \mathbf{I}^2 :

$$\hat{\mathbf{I}}^2 \psi_l = \mathbf{I}^2 \psi_l = l(l+1) \psi_l; \quad \mathbf{I}^2 = l(l+1). \quad (5.34)$$

Приступим теперь к вычислению матричных элементов компонент момента. Рассмотрим диагональный матричный элемент

$$\langle m | \hat{l}_- \hat{l}_+ | m \rangle = \langle m | \hat{\mathbf{I}}^2 - \hat{l}_z^2 - \hat{l}_z | m \rangle = l(l+1) - m(m+1). \quad (5.35)$$

По правилу перемножения матриц имеем

$$\begin{aligned}\langle m|\hat{l}_-\hat{l}_+|m\rangle &= \langle m|\hat{l}_-|m+1\rangle\langle m+1|\hat{l}_+|m\rangle; \\ \langle m+1|\hat{l}_+|m\rangle &= \langle m|\hat{l}_-|m+1\rangle^*, \quad \langle m|\hat{l}_-|m+1\rangle = \langle m+1|\hat{l}_+|m\rangle^*.\end{aligned}\quad (5.36)$$

Равенства во второй строке возникают вследствие эрмитовости операторов \hat{l}_x и \hat{l}_y . Сравнивая (5.35) и (5.36), получаем

$$\begin{aligned}\left|\langle m|\hat{l}_-|m+1\rangle\right|^2 &= \left|\langle m+1|\hat{l}_+|m\rangle\right|^2 = l(l+1) - m(m+1); \\ \langle m|\hat{l}_-|m+1\rangle &= \langle m+1|\hat{l}_+|m\rangle = \sqrt{l(l+1) - m(m+1)}.\end{aligned}\quad (5.37)$$

Выбор знака во второй строке согласован с фазой собственных функций момента. Матричные элементы операторов \hat{l}_x и \hat{l}_y получаем, используя соотношения

$$\hat{l}_x = (\hat{l}_+ + \hat{l}_-) / 2, \quad \hat{l}_y = (\hat{l}_+ - \hat{l}_-) / 2i. \quad (5.38)$$

Согласно (5.37), отличные от нуля матричные элементы равны:

$$\begin{aligned}\langle m|l_x|m+1\rangle &= \langle m+1|l_x|m\rangle = \frac{1}{2}\sqrt{l(l+1) - m(m+1)}; \\ \langle m|l_y|m+1\rangle &= -\langle m+1|l_y|m\rangle = \frac{i}{2}\sqrt{l(l+1) - m(m+1)}.\end{aligned}\quad (5.39)$$

§5.4. Атом водорода

Сейчас мы достаточно подготовлены, чтобы найти собственные функции и собственные значения энергии электрона в атоме водорода. Потенциальная энергия взаимодействия электрона с положительно заряженным ядром определяется законом Кулона $U(r) = -e^2 / r$. Учитывая значение константы $\lambda = l(l+1)$ в уравнении для радиальной функции стационарного уравнения Шредингера (5.10), имеем

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left[E + \frac{e^2}{r} U(r) \right] \right\} R(r) = l(l+1)R(r). \quad (5.40)$$

Уравнение несколько упрощается, если ввести новую функцию

$f(r) = rR(r)$. Вычислим производные:

$$\begin{aligned} R' &= \frac{f'}{r} - \frac{f}{r^2}; & r^2 R' &= rf' - f; \\ (r^2 R')' &= f' + rf'' - f' = rf''. \end{aligned} \quad (5.41)$$

Подставляя (5.41) в (5.40), получаем

$$rf''' + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \frac{f}{r} = l(l+1) \frac{f}{r}.$$

Введем безразмерные энергию ε и радиальную переменную ρ в единицах радиуса Бора a_0 :

$$E = \frac{\varepsilon e^2}{a_0}, \quad r = \rho a_0, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}. \quad (5.42)$$

В результате уравнение приобретает вид:

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} + 2\varepsilon \right\} f(\rho) = 0.$$

Нас интересует связанное движение электрона, для которого энергия должна быть отрицательной. Обозначив $2\varepsilon = -\alpha^2$, получаем

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} - \alpha^2 + \frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right\} f(\rho) = 0. \quad (5.43)$$

Исследуем решения для $\rho \rightarrow \infty$. В этом случае последними двумя слагаемыми в (5.43) можно пренебречь.

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} - \alpha^2 \right) f_\infty(\rho) = 0; \quad f_\infty(\rho) = \text{const} \cdot e^{\pm\alpha\rho}. \quad (5.44)$$

Очевидно, что условие конечности амплитуды вероятности требует выбора убывающей функции.

Будем искать решение полного уравнения в виде

Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.

$$F(\rho) = \dots, \quad (5.45)$$

где $F(\rho)$ является конечным полиномом. Константа γ введена, чтобы избежать расходимости функции вблизи нуля. Для ее определения рассмотрим решения при $\rho \rightarrow 0$. Подставим (5.45) в уравнение (5.43) и

сохраним наименьшие степени ρ ($e^{-\rho\alpha} \approx 1$):

$$a_0 \{\gamma(\gamma + 1) - l(l + 1)\} \rho^{\gamma-2} = 0; \quad \gamma(\gamma + 1) - l(l + 1). \quad (5.46)$$

Решение квадратного уравнения дает

$$\gamma_1 = l + 1, \quad \gamma_2 = -l.$$

Чтобы функция была конечной при $\rho \rightarrow 0$, мы должны выбрать $\gamma = l + 1$. Таким образом, искомая функция имеет теперь такой вид:

Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.. (5.47)

Вычисляем производные:

$$f' = -\alpha e^{-\alpha\rho} F + e^{-\alpha\rho} F'; \quad f'' = (\alpha^2 F - 2\alpha F' + F'') e^{-\alpha\rho}.$$

Подставляем в уравнение:

$$\sum_k a_k e^{-\alpha\rho} \{[-\alpha(k + l + 1) + 1]2\rho^{k+l} + [(k + l + 1)(k + l) - l(l + 1)]\rho^{k+l-1}\} = 0.$$

Приравниваем нулю общий коэффициент при степени ρ^{k+l} :

$$2a_k \{-\alpha(k + l + 1) + 1\} + a_{k+1} \{(k + l + 2)(k + l + 1) - l(l + 1)\} = 0.$$

Отсюда получаем соотношение между коэффициентами:

$$a_{k+1} = 2 \frac{\alpha(k + l + 1) - 1}{(k + l + 2)(k + l + 1) - l(l + 1)} a_k. \quad (5.48)$$

Последний отличный от нуля член конечного полинома имеет индекс N . Тогда мы должны положить

$$a_N \neq 0, \quad a_{N+1} = 0. \quad (5.49)$$

Отсюда получаем дискретные значения α :

$$\alpha_N = \frac{1}{N + l + 1}.$$

Введем обозначение $N + l + 1 = n$, которое назовем *главным квантовым числом*. Собственные значения энергии становятся квантованными и определяются только главным квантовым числом:

$$\varepsilon_n = -\frac{\alpha_N^2}{2} = -\frac{1}{2n^2}; \quad E_n = -\frac{e^2}{2a_0 n^2}. \quad (5.50)$$

Состояния с определенной энергией и определенным моментом nl

принято обозначать латинскими буквами. При $n = 1$ имеется только одно состояние $1s$; при $n = 2$ имеются состояния $2s$ и $2p$, причем к последнему относятся три волновые функции со значениями проекции момента $m = 1, 0, -1$; при $n = 3$ имеем $3s, 3p, 3d$ и т.д. Каждому значению l соответствует $2l+1$ волновых функций со значениями $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Каждому n -му уровню энергии соответствует n различных значений $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$. Общая кратность вырождения стационарного состояния с главным квантовым числом n равна

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2l+1 = n^2. \quad (5.51)$$

Рекуррентное соотношение (5.48) позволяет вычислить все коэффициенты полинома $F(\rho)$ (5.45). Оказывается, что радиальная волновая функция выражается через гипергеометрическую функцию:

$$R_{nl}(\rho) = \frac{f_{nl}}{\rho} = C_{nl} \left(\frac{2\rho}{n} \right)^l e^{-\rho/n} F \left(-n+l+1, 2l+2, \frac{2\rho}{n} \right); \quad (5.52)$$

$$C_{nl} = \frac{1}{(2l+1)!} \sqrt{\frac{(n+l)!}{2n(n-l-1)!}} \cdot \left(\frac{2}{n} \right)^{3/2}.$$

Для двух нижних уровней энергии это дает

$$R_{1s} = 2e^{-\rho}; \quad R_{2s} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{\rho}{2} \right) e^{-\rho/2}; \quad R_{2p} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \rho e^{-\rho/2}. \quad (5.53)$$

Приведем значение основного уровня энергии

$$E_1 = -\frac{e^2}{2a_0} = -\frac{e^4 m}{2\hbar^2} = -13,5 \text{ эВ}. \quad (5.54)$$

Итак, состояние электрона в кулоновском поле характеризуется тремя целыми квантовыми числами n, l, m . Угловое распределение амплитуды вероятности обнаружить электрон в атоме водорода определяется сферической функцией

$$Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

где m принимает значения в пределах $-l \leq m \leq l$. Заметим, что в случае s -состояний максимум сферически симметричного распределения вероятностей находится в центре атома, а при $l > 0$ амплитуда в центре обращается в нуль.

6. ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ

§6.1. Возмущения, не зависящие от времени; невырожденный уровень энергии

В большинстве случаев решение уравнения Шредингера представляет собой сложную математическую задачу. Очень мало реальных квантовых систем допускают ее точное решение (атом водорода, осциллятор). Поэтому в квантовой механике разработан ряд методов приближенного решения уравнения Шредингера. Успех решения задачи в значительной степени зависит от выбора подходящего метода, исходя из свойств изучаемой системы. В этом разделе мы рассмотрим метод, основанный на том, что если пренебречь в гамильтониане некоторой частью, являющейся малой, то уравнение Шредингера упрощается настолько, что делается возможным его точное решение. Тогда решение задачи происходит путем последовательных шагов:

Первый шаг: точное решение упрощенной задачи - отыскиваются невозмущенные уровни энергии и волновые функции.

Последующие шаги: вычисление поправок, обусловленные членами, отброшенными в упрощенной задаче.

Вначале рассмотрим случай, когда гамильтониан не зависит явно от времени. Допустим, что гамильтониан системы имеет вид

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (6.1)$$

где \hat{V} можно рассматривать как малую часть по сравнению с \hat{H}_0 . Пусть решение стационарного уравнения Шредингера с гамильтонианом \hat{H}_0 известно

$$\hat{H}_0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0. \quad (6.2)$$

Для простоты будем рассматривать случай, когда \hat{H}_0 имеет дискретный спектр. Требуется найти приближенное решение уравнения

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})\Psi = E\Psi. \quad (6.3)$$

Совокупность всех собственных функций ψ_n^0 эрмитова оператора \hat{H}_0 образуют полную ортонормированную систему функций, т.е. любая функция от тех же переменных и удовлетворяющая тем же граничным условиям может быть представлена в виде линейной комбинации функций набора ψ_n^0 :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_k c_k \psi_k^0(\mathbf{r}). \quad (6.4)$$

Нашей задачей является приближенное вычисление коэффициента c_k и поправок к уровням энергии E_n^0 . Подставим $\Psi(\mathbf{r})$ в стационарное уравнение Шредингера (6.3), умножим слева на $\psi_m^{0*}(\mathbf{r})$ и проинтегрируем по \mathbf{r} :

$$\int d^3r \psi_m^{0*}(\mathbf{r})(\hat{H}_0 + \hat{V}) \sum_k c_k \psi_k^0(\mathbf{r}) = E \int d^3r \psi_m^{0*}(\mathbf{r}) \sum_k c_k \psi_k^0(\mathbf{r}). \quad (6.5)$$

Результат этой процедуры:

$$(E - E_m^0)c_m = \sum_k V_{mk} c_k, \quad (6.6)$$

$$V_{mk} = \int d^3r \psi_m^{0*}(\mathbf{r}) \hat{V}(\mathbf{r}) \psi_k^0(\mathbf{r}) \equiv \langle m | \hat{V} | k \rangle.$$

Это уравнение точное, оно эквивалентно исходному уравнению Шредингера.

Будем искать уровни энергии E в виде рядов по степеням малого возмущения. Сначала найдем поправку к уровню энергии E_n^0 , который невырожден.

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^0 + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots \\ c_m &= c_m^0 + c_m^{(1)} + c_m^{(2)} + \dots \quad (c_k = c_k^0 + c_k^{(1)} + c_k^{(2)} + \dots). \end{aligned} \quad (6.7)$$

В нулевом приближении $\Psi(\mathbf{r})$ совпадает с ψ_n^0 , т.е. $c_k^{(0)} = \delta_{kn}$. Подставим разложения:

$$\begin{aligned}
& (E_n^0 - E_m^0 + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots)(\delta_{mn} + c_m^{(1)} + c_m^{(2)} + \dots) = \\
& = \sum_k V_{mk} (\delta_{kn} + c_k^{(1)} + c_k^{(2)} + \dots).
\end{aligned} \tag{6.8}$$

В этом уравнении следует приравнять члены одного порядка малости.

Первый порядок:

$$(E_n^0 - E_m^0)c_m^{(1)} + E_n^{(1)}\delta_{mn} = V_{mn}. \tag{6.9}$$

а) Положим вначале $m = n$:

$$E_n^{(1)} = V_{nn} = \int d^3r \psi_n^{0*}(\mathbf{r}) V \psi_n^0(\mathbf{r}), \tag{6.10}$$

т.е. поправка первого порядка к уровню энергии равна среднему значению энергии возмущения в невозмущенном состоянии $\psi_n^0(\mathbf{r})$.

б) Затем положим $m \neq n$:

$$c_m^{(1)} = \frac{V_{mn}}{E_n^0 - E_m^0}, \tag{6.11}$$

получаем поправку для волновой функции. Очевидно, что $c_n^{(1)}$ здесь остается произвольным и должно быть найдено из условия нормировки. С точностью до первого порядка имеем:

$$\sum_k |\delta_{kn} + c_k^{(1)}|^2 = 1, \quad c_n^{(1)} + c_n^{(1)*} = 0. \tag{6.12}$$

Отсюда видно, что в первом порядке вещественная часть равна нулю, а мнимая произвольна. Это отражает то обстоятельство, что волновая функция определена с точностью до фазового множителя $e^{i\alpha}$. Выберем его так, что $c_n^{(1)} = 0$. Таким образом, в первом порядке имеем:

$$E_n^{(1)} = V_{nn}, \quad \psi_n^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{k \neq n} \frac{V_{kn}}{E_n^0 - E_k^0} \psi_k^0(\mathbf{r}). \tag{6.13}$$

Условие применимости этой формулы

$$|V_{kn}| \ll |E_k^0 - E_n^0|. \tag{6.14}$$

Перейдем к поправке *второго порядка*:

$$(E_n^0 - E_m^0)c_m^{(2)} + E_n^{(1)}c_m^{(1)} + E_n^{(2)}\delta_{mn} = \sum_k V_{mk}c_k^{(1)}. \tag{6.15}$$

а) Положим опять $m = n$:

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} V_{nk} c_k^{(1)} = \sum_{k \neq n} \frac{V_{nk} V_{kn}}{E_n^0 - E_k^0} = \sum_{k \neq n} \frac{|V_{nk}|^2}{E_n^0 - E_k^0}. \quad (6.16)$$

Заметим, что поправка к основному уравнению отрицательна.

б) Теперь $m \neq n$:

$$(E_n^0 - E_m^0) c_m^{(2)} + E_n^{(1)} c_m^{(1)} = \sum_k V_{mk} c_k^{(1)}. \quad (6.17)$$

Отсюда получаем

$$c_m^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{V_{mk} V_{kn}}{(E_n^0 - E_m^0)(E_n^0 - E_k^0)} - \frac{V_{nn} V_{mn}}{(E_n^0 - E_m^0)^2}. \quad (6.18)$$

Коэффициент $c_n^{(2)}$ ищем снова из условия нормировки

$$c_n^{(2)} + c_n^{(2)*} + \sum_k |c_k^{(1)}|^2 = 0. \quad (6.19)$$

Полагая опять мнимую часть равной нулю, получаем

$$c_n^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_{k \neq n} \frac{|V_{kn}|^2}{(E_n^0 - E_k^0)^2}. \quad (6.20)$$

Таким образом, во втором порядке теории возмущений имеем:

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= -\frac{1}{2} \sum_{k \neq n} \frac{|V_{kn}|^2}{E_n^0 - E_k^0}; \\ \psi_n^{(2)} &= \sum_{m \neq n} \left\{ \sum_{k \neq n} \frac{V_{mk} V_{kn}}{(E_n^0 - E_m^0)(E_n^0 - E_k^0)} - \frac{V_{nn} V_{mn}}{(E_n^0 - E_m^0)^2} \right\} \psi_m^0 - \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{k \neq n} \frac{|V_{kn}|^2}{(E_n^0 - E_k^0)} \psi_n^0. \end{aligned} \quad (6.21)$$

§6.2. Теория возмущений при наличии вырождения

Пусть теперь уровень E_n^0 s -кратно вырожден, ему соответствуют s функций $\psi_{n1}^0, \psi_{n2}^0, \dots, \psi_{ns}^0$. Снова будем исходить из уравнения

$$(E - E_m^0)c_m = \sum_k V_{mk}c_k \rightarrow (E - E_m^0)c_{m\alpha} = \sum_{k_\beta} V_{m_\alpha k_\beta}c_{k_\beta}. \quad (6.22)$$

Рассмотрим первый порядок по возмущению V , положив $E = E_n^0 + E_n^{(1)}$. В нулевом приближении в (6.22) любая линейная комбинация из $\psi_{n\alpha}^0$ является также решением, относящимся к невозмущенному уровню энергии E_n^0 :

$$c_{m\alpha}^0 = \delta_{mn}c_{n\alpha}^0, \quad \psi_n^0 = \sum_{\beta} c_{n\beta}^0 \psi_{n\beta}^0. \quad (6.23)$$

Пока нет возмущения, $c_{n\beta}^0$ - произвольны. Однако, при наличии возмущения они должны быть найдены из уравнения Шредингера. При $m = n$ имеем:

$$E_n^{(1)}c_{n\alpha}^0 = \sum_{\beta} V_{n_\alpha n_\beta}c_{n\beta}^0 \rightarrow E^{(1)}c_\alpha^0 = \sum_{\beta} V_{\alpha\beta}c_\beta^0 \quad (6.24)$$

Перепишем это уравнение в более удобной для дальнейшего форме:

$$\sum_{\beta=1}^s (V_{\alpha\beta} - E^{(1)}\delta_{\alpha\beta})c_\beta^0 = 0. \quad (6.25)$$

Получилась система однородных уравнений для c_β^0 . Условием нетривиальности решения этой системы является равенство нулю определителя:

$$\left| V_{\alpha\beta} - E^{(1)}\delta_{\alpha\beta} \right| = 0. \quad (6.26)$$

Это уравнение дает, вообще говоря, s корней для $E^{(1)}$. Это и есть поправки первого порядка к уровню энергии E_n^0 . Это уравнение называют *секулярным*. Подставляя поочередно корни в уравнения для c_α^0 , получаем волновую функцию нулевого приближения для каждого уровня. Уровень E_n^0 перестает быть вырожденным, вырождение снимается. Это снятие может быть как полным, так и частичным. Причина снятия вырождения - понижение симметрии V по сравнению с исходным гамильтонианом.

Пример: частный случай двукратного вырождения. Система уравнений для коэффициентов нулевого приближения имеет вид:

$$\begin{aligned}(V_{11} - E^{(1)})c_1^0 + V_{12}c_2^0 &= 0; \\ V_{21}c_1^0 + (V_{22} - E^{(1)})c_2^0 &= 0.\end{aligned}\tag{6.27}$$

Равенство нулю определителя системы дает уравнение

$$\begin{aligned}E^2 - E(V_{11} + V_{22}) + V_{11}V_{22} - |V_{12}|^2 &= \\ = E^2 - E(V_{11} + V_{22}) + V_{11}V_{22} - |V_{12}|^2 &= 0.\end{aligned}\tag{6.28}$$

Корни этого уравнения равны:

$$\begin{aligned}E_{1,2}^{(1)} &= \frac{1}{2}(V_{11} + V_{22}) \pm \sqrt{\frac{1}{4}(V_{11} + V_{22})^2 - V_{11}V_{22} + |V_{12}|^2} = \\ &= \frac{1}{2}(V_{11} + V_{22}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(V_{11} - V_{22})^2 + 4|V_{12}|^2}.\end{aligned}\tag{6.29}$$

Теперь подставим поочередно корни $E_{1,2}$ в систему уравнений для c_α^0 и получим две волновые функции для каждого значения корня.

$$\begin{aligned}\psi_{n1}^0 &= c_1'^0 \psi_1^0 + c_2'^0 \psi_2^0 = c_{1(1)}^0 \psi_1^0 + c_{2(1)}^0 \psi_2^0, \\ \psi_{n2}^0 &= c_1''^0 \psi_1^0 + c_2''^0 \psi_2^0 = c_{1(2)}^0 \psi_1^0 + c_{2(2)}^0 \psi_2^0.\end{aligned}\tag{6.30}$$

Неопределенность вследствие однородности уравнений устраняется нормировкой

$$|c_{1(1)}^0|^2 + |c_{2(1)}^0|^2 = 1 \quad \text{и} \quad |c_{1(2)}^0|^2 + |c_{2(2)}^0|^2 = 1.\tag{6.31}$$

§6.3. Эффект Штарка для атома водорода

Изменение энергии стационарных состояний атома под влиянием внешнего электрического поля называется эффектом Штарка. При включении внешнего однородного электрического поля в операторе Гамильтона появляется дополнительное слагаемое

$$V = -\mathbf{E}\mathbf{d} = -\mathbf{E}e\mathbf{r}.\tag{6.32}$$

Здесь \mathbf{E} - напряженность электрического поля, \mathbf{d} - электрический дипольный момент. Очевидным следствием включения поля является понижение симметрии системы с центрально-симметричной до аксиальной. В связи с этим полный момент количества движения

перестает быть интегралом движения; сохраняется лишь проекция полного момента \mathbf{L} на направление поля.

К чему это приводит? При центральной симметрии при произвольном $U(r)$ уровни энергии имели $2l+1$ - кратное вырождение. Сейчас симметрия понизилась, и вырождение снимается. Но не полностью, т.к. остается симметрия относительно отражения в плоскости перпендикулярной оси симметрии, т.е. направлению внешнего поля. При этом отражении азимутальный угол меняет знак $\varphi \rightarrow -\varphi$, то же происходит с квантовым числом $m \rightarrow -m$, т.е. волновая функция Y_l^m и Y_l^{-m} относятся к одному уровню энергии. Если внешнее электрическое поле мало, то его влияние можно учесть по теории возмущений.

Рассмотрим вначале первый порядок теории возмущений. В случае вырождения мы должны составить матрицу оператора возмущений на волновых функциях, относящихся к данному уровню энергии. В случае произвольного $U(r)$ к уровню энергии E_{nl} относятся все состояния с данным орбитальным квантовым числом $Y_l^m R_{nl} \rightarrow E_{nl}$. Диагональный матричный элемент:

$$\langle nlm|V|nlm\rangle = \int_0^\infty r^2 dr \int d\Omega R_{nl}^2(r) |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 (-Eer \cos\theta) = 0. \quad (6.33)$$

При интегрировании по углам получаем нуль, т.к. возмущение V нечетно при $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$, а квадрат сферической функции $|Y|^2$ - четен. Недиagonальные матричные элементы, относящиеся к тому же уровню энергии, тоже равны нулю

$$\langle nlm|V|nlm'\rangle = 0, \quad (6.34)$$

т.к. V от угла φ не зависит, а Y_l^m и $Y_l^{m'}$ являются ортогональными вследствие интегрирования по этому углу. Т.о. при произвольном $U(r)$ линейный эффект Штарка отсутствует.

Однако, особое положение занимает атом водорода и ему подобные, когда $U(r) = -e^2/r$. В этом случае имеется дополнительное вырождение (не $2l+1$, а n^2). В частности, к первому возбужденному уровню с главным квантовым числом $n = 2$ относятся

волновые функции $2s$ и $2p$ состояний - т.е. $R_{20}Y_0^0, R_{21}Y_1^0, R_{21}Y_1^1, R_{21}Y_1^{-1}$ - четыре штуки. Обозначим их $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$.

Согласно теории возмущений для вырожденного случая уровни энергии должны находиться из секулярного уравнения

$$|V_{\alpha\beta} - E^{(1)}\delta_{\alpha\beta}| = 0.$$

Как уже говорилось, все матричные элементы типа $\langle 21m|V|21m' \rangle = 0$ равны нулю как диагональные, так и недиагональные. Однако, матричный элемент $\langle 200|V|210 \rangle \neq 0$. Рассмотрим его подробнее. В переменных $\rho = r/a_0$ имеем:

$$V_{12} = \int_0^\infty \rho^2 d\rho \int \sin\theta d\theta d\varphi R_{20}(\rho)R_{21}(\rho)Y_{00}^*(\theta, \varphi)Y_{10}(\theta, \varphi)(-eEa_0\rho \cos\theta).$$

Угловая часть:

$$2\pi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \cdot \cos^2\theta \cdot \frac{\sqrt{3}}{4\pi} = \frac{\sqrt{3}}{2} \int_{-1}^1 z^2 dz = \frac{1}{\sqrt{3}}. \quad (6.35)$$

Радиальная часть:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \rho^2 d\rho R_{20}(\rho)R_{21}(\rho) \cdot \rho &= \frac{1}{4\sqrt{3}} \int_0^\infty \left(\rho^4 - \frac{1}{2}\rho^5 \right) e^{-\rho} d\rho = \\ &= \frac{1}{4\sqrt{3}} \left(4! - \frac{1}{2}5! \right) = \frac{1}{4\sqrt{3}} 4! \left(1 - \frac{5}{2} \right) = -3\sqrt{3}. \end{aligned} \quad (6.36)$$

В результате (6.35) и (6.36) дают

$$V_{12} = \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot (-3\sqrt{3}) \cdot (eEa_0) = 3a_0eE. \quad (6.37)$$

Выпишем определитель системы уравнений в явном виде:

$$\begin{vmatrix} -E & V_{12} & 0 & 0 \\ V_{21} & -E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E \end{vmatrix} = E^2(E^2 - 9a_0^2e^2E^2) = 0. \quad (6.38)$$

Отсюда получаются следующие поправки к уровню энергии:

$$E_{1,2}^{(1)} = \pm 3a_0 eE \quad \text{è} \quad E_{3,4}^{(1)} = 0.$$

Итак, четырехкратно вырожденный уровень при включении внешнего однородного электрического поля расщепляется на три. Один из них остается двукратно-вырожденным (состояния с $m = \pm 1$), что находится в согласии с выводами, следующими из симметрии задачи.

Как уже говорилось, линейный эффект Штарка может наблюдаться только в системе с кулоновской потенциальной энергией e^2/r (атом водорода), где имеется вырождение по орбитальному квантовому числу l . Во всех других атомах поле, действующее на электрон, отличается от кулоновского, поэтому уровни энергии электрона, относящиеся к разным l имеют разную энергию. В этом случае влияние внешнего однородного электрического поля будет сказываться лишь во втором порядке теории возмущений:

$$E_{nlm} = E_{nl}^0 + e^2 E^2 \sum_{n'l'} \frac{\langle nlm|z|n'l'm'\rangle \langle n'l'm'|z|nlm\rangle}{E_{nl}^0 - E_{n'l'}^0}; \quad (6.39)$$

$$\Delta E_n = -\frac{1}{2} \alpha_{zz}^{(n)} E^2.$$

Здесь во второй строке введена z -компонента тензора поляризуемости атома в электрическом поле.

§6.4. Возмущения, зависящие от времени

Говорить о поправках к среднему значению энергии в этом случае нет смысла, т.к. при зависящем от времени t гамильтониане

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t) \quad (6.40)$$

энергия вообще не сохраняется, так что стационарных состояний не существует. Задача здесь заключается в приближенном вычислении зависимости от времени волновой функции.

Пусть известно решение уравнения Шредингера с невозмущенным гамильтонианом \hat{H}_0 , т.е. известны волновые функции стационарных состояний с учетом их зависимости от времени:

$$i\hbar \frac{\partial \psi_n^{(0)}(\xi, t)}{\partial t} = \hat{H}_0 \psi_n^{(0)}(\xi, t); \quad \psi_n^{(0)}(\xi, t) = \psi_n^0(\xi) e^{-iE_n t/\hbar}. \quad (6.41)$$

Требуется найти решение уравнения Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\xi, t)}{\partial t} = (\hat{H}_0 + V(t)) \Psi(\xi, t). \quad (6.42)$$

Разложим $\Psi(\xi, t)$ в данный момент t по стационарным состояниям:

$$\Psi(\xi, t) = \sum_k C_k(t) \psi_k^0(\xi, t), \quad (6.43)$$

т.к. $\psi_k^0(\xi, t)$ образует полный набор. Подставим в уравнение Шредингера

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_k \left[\frac{\partial C_k(t)}{\partial t} \psi_k^{(0)}(\xi, t) + C_k(t) \frac{\partial \psi_k^{(0)}(\xi, t)}{\partial t} \right] &= \\ = i\hbar \sum_k \left[\frac{\partial C_k}{\partial t} \psi_k^{(0)}(\xi) + C_k(t) \left(-\frac{i}{\hbar} E_k \right) \psi_k^0(\xi) \right] e^{-iE_k t/\hbar} &= \\ = \sum_k C_k(t) \left[\hat{H}_0 + \hat{V}(t) \right] \psi_k^{(0)}(\xi) e^{-iE_k t/\hbar}. \end{aligned} \quad (6.44)$$

Умножим слева на $\psi_m^{(0)*}(\xi)$ и проинтегрируем по ξ : В силу ортонормированности волновых функций получаем:

$$i\hbar \frac{\partial C_m(t)}{\partial t} = \sum_k C_k(t) V_{mk}(t) e^{i\omega_{mk} t}. \quad (6.45)$$

Здесь

$$\omega_{mk} = \frac{1}{\hbar} (E_m - E_k), \quad V_{mk}(t) = \int d\xi \psi_m^{(0)*}(\xi) \hat{V}(t, \xi) \psi_k^{(0)}(\xi). \quad (6.46)$$

Эта система уравнений является точной и эквивалентна исходному уравнению. Ясно, что ее решение не является более простой задачей. Поэтому решаем ее приближенно, используя малость V_{mk} .

Допустим, что при $t \leq 0$ система находилась в стационарном состоянии $\psi_n^{(0)}$, тогда при $t \leq 0$

$$C_k(0) = \delta_{kn}. \quad (6.47)$$

Начиная с $t = 0$ система эволюционирует под действием $\hat{H}_0 + \hat{V}(t)$.

Вследствие малости V будем полагать, что она мало меняется по сравнению с начальным состоянием, т.е.

$$C_k(t) = \delta_{kn} + C_k^{(1)}(t) + C_k^{(2)}(t) + \dots \quad (6.48)$$

Подставим это разложение в уравнение для C и соберем члены одинакового порядка:

1) Первый порядок:

$$i\hbar \frac{dC_m^{(1)}}{dt} = V_{mn}(t)e^{i\omega_{mn}t}, \quad C_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' V_{mn}(t')e^{i\omega_{mn}t'}. \quad (6.49)$$

2) Второй порядок:

$$i\hbar \frac{dC_m^{(2)}}{dt} = \sum_k V_{mk}(t)e^{i\omega_{mk}t} C_k^{(1)}(t) = \sum_k V_{mk}(t)e^{i\omega_{mk}t} \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' V_{kn}(t')e^{i\omega_{kn}t'}; \quad (6.50)$$

$$C_m^{(2)}(t) = \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \sum_k V_{mk}(t')V_{kn}(t'')e^{i\omega_{mk}t'}e^{i\omega_{kn}t''}.$$

и т.д.

§6.5. Переход системы в новые состояния под влиянием возмущения

Итак, спустя некоторое время t , система, находившаяся в состоянии $\psi_n^{(0)}$, оказывается в новом состоянии. Вероятность найти ее в некотором другом стационарном состоянии $\psi_m^{(0)}$, равна $|c_m|^2$. Возмущение оказывается причиной, вызывающей переход системы из одного квантового состояния в другое. Переход этот совершается не скачком, а разыгрывается во времени.

Рассмотрим важный случай периодического во времени возмущения:

$$\hat{V}(t) = 2\hat{V} \cos \omega t = \hat{V}(\xi)(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}). \quad (6.51)$$

В первом порядке по возмущению имеем:

$$\begin{aligned}
C_{mn}^{(1)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} V_{mn} \int_0^t dt' e^{i\omega_{mn}t'} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) = \\
&= \frac{1}{i\hbar} V_{mn} \left\{ \frac{e^{i(\omega_{mn}+\omega)t} - 1}{i(\omega_{mn} + \omega)} + \frac{e^{i(\omega_{mn}-\omega)t} - 1}{i(\omega_{mn} - \omega)} \right\}.
\end{aligned} \tag{6.52}$$

Особый интерес представляет случай, когда E_m (или E_n , или оба) принадлежит непрерывному спектру. Для определенности пусть $E_m > E_n$. Тогда наибольшее значение $C_{mn}^{(1)}(t)$ будет для тех состояний, что вблизи $\omega_{mn} \sim \omega$. Основной вклад даст второе (резонансное) слагаемое:

$$\begin{aligned}
|C_{mn}^{(1)}|^2 &= \frac{1}{\hbar^2} |V_{mn}|^2 \frac{(e^{i(\omega_{mn}-\omega)t} - 1)(e^{-i(\omega_{mn}-\omega)t} - 1)}{(\omega_{mn} - \omega)^2} = \\
&= \frac{1}{\hbar^2} |V_{mn}|^2 4 \sin^2 \left(\frac{\omega_{mn} - \omega}{2} t \right) \frac{1}{(\omega_{mn} - \omega)^2}.
\end{aligned} \tag{6.53}$$

Это есть ни что иное, как вероятность перехода системы из стационарного состояния $\psi_n^{(0)}$ в $\psi_m^{(0)}$. Для малых моментов времени имеем $|C_{mn}^{(1)}|^2 \sim t^2$. Однако, на практике обычно представляет интерес значение $|C_{mn}^{(1)}|^2$ для больших t . Для исследования этого случая рассмотрим одно из представлений δ -функции

$$\delta(x) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 xt}{\pi x^2 t}. \tag{6.54}$$

Видно, что при $x \neq 0$ предел равен нулю, а при $x = 0$ предел стремится к бесконечности. Кроме того, заметим

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int \frac{\sin^2(xt)}{\pi x^2 t} dx = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 \xi}{\xi^2} d\xi = 1.$$

Очевидно, (6.54) действительно обладает свойствами $\delta(x)$. Поэтому (6.53) в пределе $t \rightarrow \infty$ можно записать как

$$|c_m^{(1)}|^2 = \frac{\pi}{\hbar^2} |V_{mn}|^2 t \delta \left(\frac{\omega_{mn} - \omega}{2} \right) = \frac{2\pi}{\hbar^2} |V_{mn}|^2 t \delta(\omega_{mn} - \omega). \tag{6.55}$$

Введем вероятность перехода в единицу времени W_{fi} из начального

состояния i в конечное f :

$$W_{fi} = |c_{fi}^{(1)}|^2 / t; \quad W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fi}|^2 \cdot \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (6.56)$$

Таким образом, система переходит лишь в состояния с энергией $E_f = E_i + \hbar\omega$, что выражает закон сохранения энергии.

Нередко важно вычислить вероятность перехода не в одно состояние с энергией E_f , а полную вероятность в любое из тех, что имеются с энергией вблизи E_f в интервале dE_f (эти уровни могут быть вырождены). Полная вероятность равна

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \int |V_{if}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \rho(E_f) dE_f,$$

где $\rho(E)$ - плотность состояний на интервал энергии. При медленной зависимости $|V_{if}|$ от E_f имеем

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{if}|^2 \rho(E_i + \hbar\omega). \quad (6.57)$$

Эти формулы годятся и для того случая, когда возмущение слабо зависит от времени, будучи практически константой, тогда $\omega = 0$.

§6.6. Переходы под влиянием адиабатического и внезапного включения возмущения

В случае периодического возмущения мы видели, что переходы в другие состояния возможны, если $E_f = E_i + \hbar\omega$. Для постоянного возмущения переходы возможны только между вырожденными состояниями. Можно высказать определенные заключения о характере переходов не только для периодических возмущений, но и в предельных случаях быстрого включения $V(t)$ и медленного.

Рассмотрим поправку к волновой функции первого порядка (6.49) и возьмем интеграл по частям:

$$c_{kn}^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t V_{kn}(t') e^{i\omega_{kn}t'} dt' = - \frac{V_{kn}(t') e^{i\omega_{kn}t'}}{\hbar\omega_{kn}} \Big|_{-\infty}^t + \int_{-\infty}^t \frac{\partial V_{kn}(t')}{\partial t'} \frac{e^{i\omega_{kn}t'}}{\hbar\omega_{kn}} dt'. \quad (6.58)$$

а) Рассматриваем сначала случай, когда $V(t)$ включилось при $t \rightarrow -\infty$ очень медленно и выключилось также очень медленно при $t \rightarrow \infty$. Тогда первое слагаемое исчезает. Пусть $V(t)$ изменяется настолько медленно, что практически не меняется на периоде $1/\omega_{kn}$, т.е.

$$\frac{\partial V_{kn}}{\partial t} \omega_{kn}^{-1} \ll 1. \quad (6.59)$$

Тогда значение интеграла стремится к нулю вследствие осциллирующей подынтегральной функции. В пределе сколь угодно медленного изменения возмущения вероятность перехода с изменением энергии стремится к нулю. Таким образом, при "адиабатическом" включении возмущения, система, находившаяся в некотором невырожденном состоянии, будет оставаться в том же состоянии.

б) В обратном предельном случае "внезапного" включения возмущения (пусть в момент времени t_0)

$$\frac{\partial V_{kn}}{\partial t} \omega_{kn}^{-1} \gg 1. \quad (6.60)$$

В этом случае производная по времени обращается в бесконечность вблизи t_0 , а осциллирующая экспонента не успевает существенно измениться, и ее можно вынести за знак интеграла. Очевидно, что все возмущенные переходы произойдут именно во время включения $V(t)$, т.е.

$$c_{kn}^{(1)}(t) = \int_{-\infty}^t \frac{\partial V_{kn}(t')}{\partial t'} \frac{e^{i\omega_{kn}t'}}{\hbar\omega_{kn}} dt' = \frac{e^{i\omega_{kn}t_0}}{\hbar\omega_{kn}} \int_{-\infty}^t \frac{\partial V(t')}{\partial t'} dt' = \frac{e^{i\omega_{kn}t_0}}{\hbar\omega_{kn}} V_{kn}(t).$$

Пусть $V(t)$ при $t \rightarrow \infty$ как и в случае а) адиабатически выключается, тогда можно считать $V_{kn}(t)$ практически константой, и вероятность перехода остается ненулевой:

$$|c_{kn}^{(1)}|^2 = \frac{|V_{kn}|^2}{(\hbar\omega_{kn})^2}. \quad (6.61)$$

Случай внезапного включения возмущения позволяет рассмотреть вопрос не только по теории возмущений. Пусть система находится в

состоянии ψ_n^0 исходного гамильтониана \hat{H}_0 . Если изменение гамильтониана происходит "внезапно", т.е. за время $\ll 1/\omega_{kn}$, то волновая функция системы не успевает измениться, и остается пока той же, что и до включения возмущения. Однако она теперь уже не является собственной функцией гамильтониана $\hat{H}_0 + V$, т.е. состояние ψ_n^0 не будет стационарным. Пусть новые стационарные состояния гамильтониана $H_0 + V$ суть ψ_k . Разложим ψ_n^0 по полному набору ψ_k

$$\psi_n^0 = \sum_k c_k \psi_k,$$

где коэффициенты разложения определяются стандартно:

$$c_k = \int d\xi \psi_k^*(\xi) \psi_n^0(\xi).$$

Вероятность найти систему в каком-либо из состояний равна ψ_k равна $|c_k|^2$. Посмотрим, как отсюда получается формула теории возмущений.

Имеем

$$\hat{H}_0 \psi_n^0 = E_n^{(0)} \psi_n^0, \quad (\hat{H}_0 + V)^* \psi_k^* = E_k \psi_k^*.$$

Умножим эти уравнения слева соответственно на ψ_k^* и ψ_n^0 , затем проинтегрируем и вычтем из первого второе:

$$\int (\psi_k^* H_0 \psi_n^0 - \psi_n^0 H_0^* \psi_k^*) d\xi = (E_n^0 - E_k) \int \psi_k^* \psi_n^0 d\xi + \int \psi_n^0 V^* \psi_k^* d\xi.$$

Используем эрмитовость \hat{H}_0 и V , тогда слева получается нуль, и мы приходим к равенству:

$$(E_k - E_n^0) \int \psi_k^* \psi_n^0 d\xi = \int \psi_k^* V \psi_n^0 d\xi.$$

Если V мало, то в первом порядке E_k можно заменить близким к нему E_k^0 , ψ_k^* справа стремится к ψ_k^{0*} , тогда имеем

$$\int \psi_k^* \psi_n^0 d\xi = c_k^{(1)} = \frac{V_{kn}}{E_k^0 - E_n^0} = \frac{V_{kn}}{\hbar \omega_{kn}}$$

и соответственно для вероятности обнаружить систему в ψ_k^0 получаем

$$|c_k|^2 = \frac{|V_{kn}|^2}{(\hbar\omega_{kn})^2},$$

что совпадает с результатом (6.61).

§6.7. Упругое рассеяние частицы в центральном поле

В качестве примера рассмотрим рассеяние частицы на неподвижной мишени, создающей потенциальное поле $V(r)$. Вместо описания эволюции во времени состояния частиц удобно рассматривать эквивалентную стационарную задачу. Предположим, что имеется непрерывный поток частиц, летящих из бесконечности с начальным импульсом \mathbf{p}_i ; волновая функция этих частиц имеет вид

$$\psi_i(\mathbf{r}) \sim C_i e^{i\mathbf{p}_i \mathbf{r} / \hbar}.$$

Нормируем волновую функцию падающих на мишень частиц на заданный поток:

$$|I_0| = \left| \frac{i\hbar}{2m} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) \right| = \frac{p_i}{m} |C_i|^2; \quad |C_i|^2 = \frac{I_0 m}{|p_i|}. \quad (6.62)$$

Вследствие взаимодействия с полем мишени этот поток превращается в поток разлетающихся частиц. После рассеяния движение частицы на большом расстоянии от мишени снова описывается волновой функцией свободной частицы, нормированной на трехмерную δ -функцию:

$$\psi_f(\mathbf{r}) \sim C_f e^{i\mathbf{p}_f \mathbf{r} / \hbar}; \quad |C_f|^2 = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (6.63)$$

Нашей задачей является вычисление вероятности рассеяния частицы силовым полем как функции заданного потока падающих частиц.

Будем действовать по теории возмущений, используя формулу (6.56). Поскольку потенциал от времени не зависит, можем положить частоту равной нулю $\omega = 0$ (упругое рассеяние).

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \mathbf{p}_f | V(\mathbf{r}) | \mathbf{p}_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i). \quad (6.64)$$

Нас интересует суммарная вероятность упругого рассеяния в

сферический угол $d\Omega$ вблизи \mathbf{p}_f . Сложим вероятности (проинтегрируем по конечным состояниям):

$$\begin{aligned} dW(\Omega) &= \int W_{fi} p_f^2 dp_f d\Omega_f = \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \int \left| \langle \mathbf{p}_f | V(r) | \mathbf{p}_i \rangle \right|^2 \delta\left(\frac{p_f^2 - p_i^2}{2m}\right) p_f^2 dp_f d\Omega. \end{aligned} \quad (6.65)$$

Матричный элемент можно выразить через Фурье-образ потенциала

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p}_f | V(r) | \mathbf{p}_i \rangle &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \sqrt{\frac{mI_0}{p_i}} \int d^3r e^{-i(\mathbf{p}_f \mathbf{r} - \mathbf{p}_i \mathbf{r})/\hbar} V(r) = \sqrt{\frac{mI_0}{p_i}} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} V_{\mathbf{q}}; \\ V_{\mathbf{q}} &= \int d^3r e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} V(r), \quad \mathbf{q} = (\mathbf{p}_f - \mathbf{p}_i) / \hbar. \end{aligned}$$

В результате (6.65) приобретает вид

$$dW(\Omega) = \frac{4\pi m}{\hbar} \int p_f^2 dp_f d\Omega \cdot \delta(p_f^2 - p_i^2) \cdot \frac{mI_0}{p_i} \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} |V_{\mathbf{q}}|^2.$$

Интеграл по модулю p_f тривиально берется с учетом свойств δ -функции:

$$dW(\Omega_f) = \frac{m^2 I_0}{4\pi^2 \hbar^4} |V_{\mathbf{q}}|^2 d\Omega_f. \quad (6.66)$$

Введем дифференциальное сечение рассеяния $d\sigma / d\Omega$, тогда

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{dW(\Omega)}{I_0 d\Omega} = \frac{m^2 |V_{\mathbf{q}}|^2}{4\pi^2 \hbar^4}. \quad (6.67)$$

Это формула Борна в первом порядке теории возмущений.

а) Рассмотрим частный случай *кулоновского потенциала*:

$$\begin{aligned} V(r) &= \frac{Ze^2}{r}, \quad V_{\mathbf{q}} = Ze^2 \frac{4\pi}{q^2}; \\ q^2 &= \left| \frac{\mathbf{p}_f - \mathbf{p}_i}{\hbar} \right|^2 = \frac{1}{\hbar^2} (p_f^2 + p_i^2 - 2p_f p_i \cos \theta) = \frac{1}{\hbar^2} 4p^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}. \end{aligned} \quad (6.68)$$

В результате для сечения рассеяния получаем

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4} \left(\frac{4\pi Ze^2\hbar^2}{4p^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}} \right)^2 = \left(\frac{Ze^2}{2mv^2} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}. \quad (6.69)$$

Это *формула Резерфорда*, где введена скорость частицы v . В этом случае видим резкую анизотропию рассеяния (главное рассеяние вперед). Этот результат совпал с классическим рассмотрением (формула не содержит постоянной Планка).

б) *Экранированный кулоновский потенциал*. В этом случае имеем:

$$V(r) = \frac{Ze^2}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right), \quad V_q = Ze^2 \frac{4\pi}{q^2 + (1/r_0)^2}.$$

Рассмотрим случай коротко-действующего потенциала и медленных частиц, когда выполняется неравенство $pr_0 \ll \hbar$. Тогда результат получается совсем иной:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{2Ze^2mr_0^2}{\hbar^2} \right)^2. \quad (6.70)$$

Сечение рассеяния становится изотропным и не зависит от скорости падающих частиц. Здесь квантовый характер рассеяния проявился в полной мере.

§6.8. Соотношение неопределенности для энергии и времени

Мы видели, что под влиянием возмущения происходят переходы системы между состояниями с разной энергией. В частности, для периодического возмущения вероятность перехода из состояния с энергией E_n в состояние с энергией E_m в первом порядке согласно (6.53) равна:

$$|c_m^{(1)}(t)|^2 = |V_{mn}|^2 \frac{4 \sin^2 \frac{\omega_{mn} - \omega}{2} t}{\hbar^2 (\omega_{mn} - \omega)^2}.$$

Отсюда видно, что наиболее вероятное значение реализуется при $\frac{\omega_{mn} - \omega}{2} t \sim \frac{\pi}{2}$, т.е. при $\omega = 0$ имеем

$$(E_m - E_n)t \sim \hbar. \quad (6.71)$$

Если мы будем производить измерения энергии через большие промежутки времени $t \rightarrow \infty$, то при постоянном возмущении (или очень медленно меняющемся) мы обнаружим систему в состоянии с той же энергией. Иное дело, если мы будем измерять энергию через малые интервалы времени, тогда система может быть обнаружена с другой энергией. Причем, чем меньше Δt , тем большее изменение энергии может быть обнаружено. При этом порядок изменения $\Delta E \sim \hbar/\Delta t$ не зависит от величины возмущения, вызывающего переход. Это чисто квантовый эффект. Закон сохранения энергии может быть проверен с помощью двух последовательных измерений только с точностью $\hbar/\Delta t$. Подчеркнем, что здесь речь идет о точных значениях энергии в *разные моменты времени* в отличие от соотношения неопределенностей для импульса и координаты $\Delta p_x \cdot \Delta x \sim \hbar$, где Δp_x и Δx - неопределенности p_x и x в один и тот же момент времени.

Рассмотрим следствия этого соотношения неопределенностей энергии и времени. Пусть некоторая система, состоящая из двух слабо взаимодействующих частей, способна к самопроизвольному распаду. Если вначале ее энергия была $E_1 = E_a + E_b$, то через промежуток времени Δt после распада энергии отдельных частей стали E'_a и E'_b . Казалось бы, по сумме $E_2 = E'_a + E'_b$ можно судить о квазистационарной энергии E_1 . Однако, согласно соотношению неопределенности $(E_1 - E_2)\Delta t \sim \hbar$ о ней можно судить только с точностью $\hbar/\Delta t$. Эту величину называют естественной шириной квазистационарного уровня энергии $\Gamma \sim \hbar/\Delta t$ где Δt - время распада системы. В частности, радиоактивные ядра не обладают определенными значениями энергии, они характеризуются неопределенностью $\Gamma \sim \hbar/\tau$, где τ - время жизни радиоактивного ядра.

ЛИТЕРАТУРА

Основная литература

1. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика, том 3, Квантовая механика (нерелятивистская теория). – Издание 6-е, исправленное. – М.: Физматлит, 2004. – 800 с.
2. А.С. Давыдов. Квантовая механика. – Издание 2-е, исправленное. – М.: Наука, 1973 – 704 с.
3. А. Мессиа. Квантовая механика (в двух томах), М.: Наука, 1979
4. В.М. Галицкий, Б.М. Карнаков, В.И. Коган. Задачи по квантовой механике (в 2 частях), М.: Едиториал УРСС, 2001
5. Учебные задания по квантовой механике, Казань, КГУ, 1990
6. Методические указания по квантовой механике, Казань, КГУ, 1990

Дополнительная литература

1. К. Коэн-Таннуджи, Б. Диу, Ф. Лалоз. Квантовая механика (в двух томах). Издательство Уральского университета, Екатеринбург, 2000.
2. П.А.М. Дирак. Принципы квантовой механики. М.: Физматгиз, 1960
3. В.Г. Левич, Ю.А. Вдовин, В.А. Мямлин. Курс теоретической физики. Т 2. М.: Наука, 1971

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ	4
§1.1. Введение	4
§1.2. Принцип неопределенности	6
§1.3. Принцип суперпозиции	8
§1.4. Операторы динамических переменных	10
§1.5. Свойства операторов	12
§1.6. Сложение и умножение операторов	13
§1.7. Собственные функции и собственные значения эрмитовых операторов	15
§1.8. Свойства собственных функций эрмитовых операторов, имеющих дискретный спектр	16
§1.9. Свойства собственных функций эрмитовых операторов, имеющих непрерывный спектр	21
§1.10. Коммутирующие динамические переменные	23
§1.11. Соотношение неопределенностей Гайзенберга и связь квантовой механики с классической	25
§1.12. Измерение физических величин в квантовой механике и принцип дополнительности	28
§1.13. Измерение волновой функции	29
2. ИЗМЕНЕНИЕ СОСТОЯНИЙ ВО ВРЕМЕНИ	31
§2.1. Волновое уравнение Шредингера	31
§2.2. Плотность потока вероятности	32
§2.3. Оператор производной по времени от физической величины	34
§2.4. Стационарные состояния	35
§2.5. Интегралы движения как следствие свойств симметрии квантовой системы	36
§2.6. Общие свойства решений уравнения Шредингера	41
3. ТЕОРИЯ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ	44
§3.1. Различные представления волновой функции	44
§3.2. Вектор состояния	46

§3.3. Матричное представление операторов физических величин	48
§3.4. Переход между представлениями для операторов	50
§3.5. Базис собственных функций операторов с непрерывным спектром	51
§3.6. Матрица плотности.....	53
§3.7. Представление Гайзенберга	56
4. ОДНОМЕРНОЕ ДВИЖЕНИЕ.....	58
§4.1. Разделение переменных.....	58
§4.2. Частица в одномерной потенциальной яме.....	59
§4.3. Линейный гармонический осциллятор.....	60
§4.4. Движение частицы в поле потенциального барьера.....	64
§4.4. Туннельный эффект	66
5. ДВИЖЕНИЕ ЧАСТИЦЫ В ПОЛЕ ЦЕНТРАЛЬНЫХ СИЛ.....	68
§5.1. Разделение переменных.....	68
§5.2. Собственные функции и собственные значения оператора момента и его квадрата.....	70
§5.3. Матричные элементы оператора момента.....	73
§5.4. Атом водорода	75
6. ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ	79
§6.1. Возмущения, не зависящие от времени; невырожденный уровень энергии	79
§6.2. Теория возмущений при наличии вырождения	82
§6.3. Эффект Штарка для атома водорода	84
§6.4. Возмущения, зависящие от времени	87
§6.5. Переход системы в новые состояния под влиянием возмущения	89
§6.6. Переходы под влиянием адиабатического и внезапного включения возмущения.....	91
§6.7. Упругое рассеяние частицы в центральном поле	94
§6.8. Соотношение неопределенности для энергии и времени ...	96
ЛИТЕРАТУРА	98
Основная литература.....	98
Дополнительная литература	98
СОДЕРЖАНИЕ.....	99