

Федеральное агентство по образованию

И.В. Копытин, А.С. Корнев, Н.Л. Манаков

Квантовая теория

Курс лекций для вузов
Часть 1

3-е издание

Воронеж 2009

Утверждено научно-методическим советом физического факультета
12 января 2009 г., протокол № 3

Рецензент С.Д. Кургалин

Курс лекций подготовлен на кафедре теоретической физики
физического факультета Воронежского государственного
университета.

Рекомендуется для студентов 3, 4 курсов д/о и 4 курса в/о

Для специальностей: 010701 — Физика, 010801 — Радиофизика и элек-
троника, 010803 — Микроэлектроника и полупроводниковые приборы

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Основы квантовой механики	6
1.1. Предпосылки возникновения квантовой теории	6
1.2. Квантовые состояния. Волновые функции	10
1.3. Принцип суперпозиции состояний	14
1.4. Нормировка волн де Бройля	16
1.5. Средние значения координаты и импульса	18
1.6. Физические величины в квантовой теории	20
1.7. Определенные значения физических величин	27
1.8. Свойства собственных функций и собственных значений линейного эрмитова оператора	30
1.9. Оператор с непрерывным спектром собственных значений	33
1.10. Совместная измеримость физических величин	36
1.11. Соотношение неопределенностей	38
1.12. Временное уравнение Шредингера	40
1.13. Плотность потока вероятности	44
1.14. Стационарные состояния	46
1.15. Дифференцирование операторов по времени	48
1.16. Интегралы состояния	50
Глава 2. Простейшие задачи квантовой механики	55
2.1. Одномерное движение	55
2.2. Линейный гармонический осциллятор	57
2.3. Одномерное движение в однородном поле	62
2.4. Момент количества движения (момент импульса)	63
2.5. Общие свойства движения в центральном поле	67
2.6. Задача двух тел	71
2.7. Движение в кулоновском поле притяжения. Атом водорода	72
2.8. Распределение заряда электрона в атоме	78
2.9. Токи в атомах. Магнетон	80

Глава 3. Теория представлений	83
3.1. Различные представления волновой функции	83
3.2. Дираковский формализм	85
3.3. Теория представлений для операторов физических величин	88
3.4. Теория представлений и наблюдаемые величины. Матричная механика	90
3.5. Энергетическое и импульсное представления уравнения Шредингера	92
3.6. Матричная форма оператора производной по времени величины F	93
3.7. Унитарные преобразования	94
3.8. Представления зависимости операторов и волновых функций от времени	95
Приложение	101
А. Дельта-функция Дирака	101
Б. Вырожденная гипергеометрическая функция	102
В. Полиномы Чебышева – Эрмита	103
Г. Функции Бесселя	103
Д. Присоединенные полиномы Лежандра	104
Е. Присоединенные полиномы Лагерра	105

Введение

Настоящее учебное пособие представляет собой первую часть курса лекций по дисциплине «Квантовая теория», читаемого студентам третьего-четвертого курса всех специальностей физического факультета.

Первая глава знакомит читателя с основными понятиями и математическим аппаратом нерелятивистской квантовой механики.

Вторая глава посвящена простейшим задачам квантовой механики, допускающим решение в замкнутой аналитической форме. Исследуется одномерное движение на примере осциллятора; излагается метод решения задач в центральном поле; рассматривается задача об атоме водорода.

В третьей главе изложены основы теории представлений.

Ниже приведены численные значения фундаментальных физических констант (в системе СИ), встречающихся в настоящем пособии:

постоянная Планка $\hbar = 1.055 \cdot 10^{-34}$ Дж·с;

масса электрона $m = 9.11 \cdot 10^{-31}$ кг;

элементарный заряд $|e| = 1.602 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Глава 1.

ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

В данной главе читатель знакомится с основными понятиями и математическим аппаратом квантовой механики — важнейшего раздела квантовой теории. В нем исследуется механическое движение в микромире, т. е. в системах с классическим действием S , имеющим величину порядка постоянной Планка \hbar . К таким объектам относятся *структурные элементы вещества*: атомы, молекулы, элементарные ячейки кристаллов, ядра и элементарные частицы. Они образуют так называемый *микромир* (или *квантовые системы*), которому присущи весьма своеобразные законы движения, изучаемые в специальном разделе физики — *квантовой механике*. Эти законы существенно отличаются от законов *классической механики*, описывающих механическое движение в классической физике. Ряд эффектов (сверхпроводимость, сверхтекучесть, ферромагнетизм), а также физико-химические свойства веществ можно объяснить количественно только в рамках квантовой механики.

1.1. Предпосылки возникновения квантовой теории

К началу XX в. была создана физическая картина мира, базирующаяся на механике Ньютона и электродинамике Максвелла. Однако ряд фактов не получил объяснения в рамках данной концепции.

Первая проблема возникла при исследовании излучения, испускаемого нагретыми телами (излучение «черного тела»). Энергия теплового излучения, вычисляемая в классической электродинамике по формуле

$$E = \int_0^{\infty} \rho(\omega) d\omega, \quad (1.1)$$

содержит спектральную плотность энергии $\rho(\omega)$ (ω — круговая частота), имеющую неправильное асимптотическое поведение при больших частотах:

$$\rho(\omega) = \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3} kT \quad (1.2)$$

(формула *Рэля – Джинса*). Здесь V — заполняемый излучением объем, T — температура, k — постоянная Больцмана. При $\omega \rightarrow \infty$ плотность (1.2) квадратично возрастает, приводя к расходимости интегра-

ла (1.1) — так называемая «*ультрафиолетовая катастрофа*» (УФК) в классической электродинамике.

Вторая проблема возникла после того, как Э. Резерфорд предложил планетарную модель атома. Электрон при *всегда ускоренном* движении по атомной орбите (центростремительное ускорение!) должен был бы непрерывно *излучать* электромагнитные волны, т. е. *терять свою энергию*. В конечном итоге, в соответствии с законами механики и электродинамики, электрон упал бы на поверхность ядра (в течение $\sim 10^{-10}$ с). В реальности же *атом устойчив* и, более того, невозбужденные атомы существуют практически бесконечно долго. Необъяснимыми в рамках классической физики остаются также связь между *электрически нейтральными* атомами в молекулах и физико-химические свойства различных веществ. Наконец, анализ рассеяния электронов на атомах позволил обнаружить загадочную дискретность (*квантование*) атомных уровней энергии (опыт Франка – Герца, 1914 г.), а позже была установлена и дискретность значений орбитального момента атома (опыт Штерна – Герлаха, 1922 г.).

Для решения проблемы УФК М. Планк в 1900 г. выдвинул *гипотезу о квантах*, согласно которой обмен энергией между электромагнитным излучением и веществом (стенками сосуда) происходит дискретными порциями, или квантами (позже их называли *фотонами*) — подобно *частицам*, а не волнам (дуализм «волна-частица» для света). Энергия E фотонов, согласно Планку, связана с частотой ω излучения прямой пропорциональной зависимостью:

$$E = \hbar\omega.$$

Коэффициент пропорциональности \hbar , названный впоследствии *постоянной Планка*, имеет размерность действия и явился новой *фундаментальной физической константой*, специфической для микромира. Для получения согласующегося с опытом распределения энергии в спектре теплового излучения М. Планк был вынужден сделать предположение о наличии в стенках сосуда микроскопических осцилляторов, через посредство которых осуществляется взаимодействие фотонов со стенками. В результате такого предположения им была получена знаменитая формула для спектральной плотности $\rho(\omega)$ равновесного (теплового) излучения:

$$\rho(\omega) = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \omega^3 \left[e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 \right]^{-1} \quad (1.3)$$

(формула Планка). Легко увидеть, что при низких частотах ($\hbar\omega \ll kT$) она переходит в формулу Рэлея – Джинса (1.2).

Гипотеза Планка получила дальнейшее развитие при объяснении явлений *фотоэффекта* и эффекта *Комптона*. В 1905 г. А. Эйнштейн,

развивая гипотезу Планка, предположил, что дискретность возникает не только при обмене энергии между излучением и веществом. По Эйнштейну, всякую электромагнитную волну с волновым вектором \mathbf{k} ($|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$, $\lambda = 2\pi c/\omega$ — длина волны) во многих явлениях можно рассматривать как совокупность *частиц* (фотонов) с энергией $E = \hbar\omega$ и импульсом $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$. В частности, это предположение позволило ему объяснить в фотоэффекте наблюдаемую зависимость энергии фотоэлектрона от *частоты*, а не *интенсивности* света. В 1922 г. А. Комптоном было открыто и объяснено с точки зрения гипотезы о фотонах увеличение длины волны рентгеновского излучения при его рассеянии на электронах. (Напомним, что в классической электродинамике частота электромагнитной волны не меняется при взаимодействии с заряженными частицами).

Таким образом, гениальность гипотезы Планка состоит в том, что, как выяснилось, законы взаимодействия света с веществом могут быть объяснены *только благодаря дуализму* «волна–частица» для света. Причиной же «ультрафиолетовой катастрофы» как раз и являлось *игнорирование корпускулярных свойств света*.

Чтобы учесть дискретность атомных энергий, Н. Бору в 1913 г. пришлось ввести ряд постулатов. *Первый* постулат устанавливал существование у атома «стационарных» состояний, находясь в которых он не излучает свет, несмотря на ускоренное движение электрона по орбите. *Второй* постулат устанавливал кратность величины орбитального момента электрона в атоме водорода постоянной Планка \hbar . *Третий* постулат базировался на гипотезе Планка: при внешних воздействиях атом переходит из одного состояния в другое, испуская или поглощая *квант* света с энергией $\hbar\omega$, равной разности между уровнями энергии атома. Опыты Франка – Герца (1914 г.) и Штерна – Герлаха (1922 г.) в какой-то мере подтвердили данные постулаты. Последние позволили также верно воспроизвести энергетический спектр атома *водорода* — простейшей атомной системы, однако уже для атома гелия данная техника оказалась совершенно непригодной. Таким образом, *проблема существования дискретных уровней энергии атома тоже решается не полностью в рамках механики Ньютона*, пусть и дополненной новыми постулатами. Причиной неудач в решении проблем атомной физики является то, что постулаты Бора вводились *ad hoc*, т. е. «задним числом», для корректировки существующей теории. Отметим, что такой же гипотезой *ad hoc* было и предположение Планка о наличии микроскопических осцилляторов в нагретом теле при исследовании равновесного излучения. *Требовался переход к новой концепции механического движения применительно к микромиру*. Такой переход осуществился в течение первой четверти XX века.

Новая концепция движения действительно оказалась революционной. Л. де Бройль в 1924 г. предположил, что *микрочастицы* при определенных условиях могут проявлять *волновые свойства*, так что проблемы адекватного описания движения в микромире есть результат *игнорирования волновых свойств частиц* (дуализм «волна–частица» для вещества). Гипотеза Л. де Бройля для частиц вещества перекликалась с гипотезой М. Планка для частиц света. И эта гипотеза впоследствии подтвердилась в эксперименте (см. ниже). Она была развита позднее М. Борном и приведена им к строгой математической формулировке. Таким образом, идея дуализма «волна–частица» была распространена на *все объекты микромира*. Далее уточнились понятия *измеримости* и *совместной измеримости* физических величин. Потребовалось даже отказаться от некоторых привычных понятий классической механики, например, от понятия *траектории* микрочастицы (поскольку в общем случае волновое движение несовместимо с движением по траектории!), и ввести новые для понимания физические характеристики микрочастиц, например, спин. В квантовой теории отсутствует лапласов детерминизм, присущий классической механике. Характер движения стал вероятностным, однако вероятностная интерпретация законов микромира принципиально отличается от вероятностной интерпретации законов классической статистической механики. В последней вероятностный подход обусловлен большим числом степеней свободы макросистемы. В микромире же *даже в случае единственной частицы ее движение уже носит вероятностный характер*.

Квантовая теория была официально признана в 1926 г. после доклада Н. Бора на Конгрессе в Копенгагене. Самым удивительным для того времени фактом было возникающее в новой теории *квантование* (дискретизация) энергии микрочастицы в случае ее финитного движения (в ограниченной области пространства). Поэтому новая наука стала называться *квантовой механикой*. Из-за волнового характера движения микрочастиц ее также называли и *волновой механикой*. На самом же деле наука вышла на новый уровень организации материи — *микромир* — и законы движения в нем оказались отличными от законов движения макроскопических тел. Поэтому более правильным было бы название «механика микромира», но сохранилось традиционное — квантовая механика. Она внесла гигантский вклад в исследование материи на атомном и субатомном уровне. Квантовая теория дает теоретический базис для создания новых материалов с заданными свойствами. На основе достижений квантовой механики стало возможным использование ядерной энергии и создание лазеров.

Квантовая механика не отменяет целиком положения классической механики. Она лишь переформулировала их применительно к микро-

миру. Классическая механика является предельным случаем квантовой для макромира (при формальном предельном переходе $\hbar \rightarrow 0$). Отметим, что формула Планка (1.3), как и другие законы микромира, тоже может быть получена в строгом квантовомеханическом подходе, не использующем гипотезу об осцилляторах. Подробный вывод и анализ формулы Планка содержится в курсе «Термодинамика, статистическая физика и физическая кинетика».

1.2. Квантовые состояния. Волновые функции

Принципиальное различие между классическим и квантовым описанием проявляется уже на начальном этапе построения теории движения микрочастиц. Как и в классической механике, прежде чем анализировать физические характеристики данной квантовой системы и их изменение с течением времени, необходимо указать способ задания ее состояния в определенный момент времени t . Механическое состояние классической системы в момент времени t полностью определяется заданием ее обобщенных координат $q_i(t)$ и скоростей $\dot{q}_i(t)$ (или импульсов $p_i(t)$) в этот момент. Число этих величин равно удвоенному числу степеней свободы системы. В квантовой механике задание состояния системы является значительно менее подробным (к тому же, ввиду отсутствия траектории у квантовой частицы ее координата и импульс вообще не могут иметь одновременно определенных значений). Подобно тому, как начальное состояние классической системы может быть различным (в зависимости от величин $q_i(0)$ и $p_i(0)$), квантовая система в начальный момент времени также может быть приготовлена в различных состояниях, отличающихся, например, значениями (или даже числом) физических величин, которые могут быть одновременно измерены для системы в этих состояниях. В данный момент мы пока не можем сказать ничего более определенного о свойствах конкретного квантового состояния и в дальнейшем будем неоднократно уточнять данное понятие. Однако общим для любого квантового состояния является математический способ его задания (изображения): квантовое состояние всегда изображается с помощью волновой функции — некоторой комплексной функции координат и времени ¹ $\Psi(\xi, t)$ (ξ — совокупность всех обобщенных координат; для частицы в трехмерном ев-

¹ В качестве аргумента (динамической переменной) волновой функции можно выбрать не только координату, но и другие величины: импульс, энергию и т.д. Данные вопросы исследуются в *теории представлений* (см. гл. 3) — специальном разделе квантовой теории. Далее до гл. 3 мы не касаемся этих аспектов и считаем волновую функцию зависящей от координат, т. е. используем так называемое *координатное представление* волновой функции.

клидовом пространстве $\xi \equiv \mathbf{r}$; в общем случае число обобщенных координат равно числу степеней свободы квантовой системы). Для каждой конкретной квантовой системы класс функций $\Psi(\xi, t)$, которые могут описывать ее все возможные (т. е. физически реализуемые) состояния, достаточно широкий и на математическом языке эти функции образуют гильбертово пространство \mathbb{L}^2 . Ниже мы обсудим более подробно математические условия, налагаемые на функции $\Psi(\xi, t)$, но вначале приведем простейший пример квантового состояния и соответствующей волновой функции.

Для описания движения *свободной* (т. е. не подверженной действию внешних сил) частицы с заданным импульсом \mathbf{p} (вот первый пример квантового состояния!) Л. де Бройль предложил использовать плоскую волну:

$$\Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t) = C \exp \left[i \frac{\mathbf{p}\mathbf{r} - Et}{\hbar} \right], \quad (1.4)$$

где m и $E = \mathbf{p}^2/2m$ — масса и энергия частицы, а C — некоторая постоянная. Функцию (1.4) принято называть *волной де Бройля*. Ее частота ω и длина λ связаны соответственно с энергией и импульсом частицы такими же, как и у фотона, соотношениями:

$$\omega = E/\hbar; \quad \lambda = 2\pi\hbar/p. \quad (1.5)$$

В 1924 г. гипотеза де Бройля являлась постулативной². Она *перекликалась* с гипотезой Планка в смысле дуализма «волна–частица», но логически полностью *противоположна* ей. Если Планк приписывал электромагнитному полю присущие веществу *корпускулярные* свойства, то де Бройль поступил наоборот: он предположил, что частицы *вещества* при определенных условиях проявляют *волновые* свойства, присущие полю.

Типичные значения *длины волны де Бройля* для электрона, ускоренного электрическим полем с разностью потенциалов в диапазоне $(1 \div 10^4)$ эВ, $\lambda \sim (0,1 \div 10)$ Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10}$ м). Поэтому для наблюдения волновых свойств электронов оптические дифракционные решетки непригодны. В кристаллах же ионы расположены упорядоченно на расстояниях $d \sim (4 \div 5)$ Å. Поэтому кристаллические решетки являются и естественными дифракционными решетками в диапазоне длин волн де Бройля (напомним, что для наблюдения типичных волновых явлений (дифракции и интерференции) необходимо выполнение соотношения $\lambda \sim d$, где d — постоянная решетки). В 1927 г. Дэвиссон и Джермер поставили такой эксперимент (рис. 1.1) и впервые обнаружили дифракционную картину в угловом распределении электронов.

² Хотя ниже мы увидим, что выражение (1.4) для волновой функции свободной частицы с импульсом \mathbf{p} следует из точных уравнений квантовой механики.

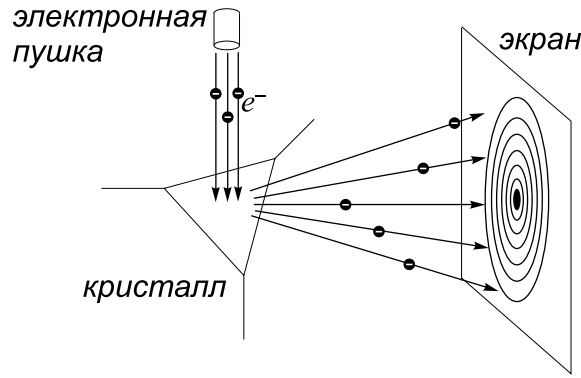


Рис. 1.1.

В общем случае (т. е. не только для свободного движения) волновая функция находится из решения соответствующего линейного однородного дифференциального уравнения (уравнения Шредингера — см. ниже), поэтому она определяется с точностью до произвольного постоянного множителя — *нормировочной константы*. Если волновые функции отличаются только постоянным множителем, то соответствующие им состояния *физически эквивалентны*.

Волновая функция сама по себе является ненаблюдаемой величиной. (С ненаблюдаемыми величинами читатель сталкивался и ранее: например, в электродинамике ненаблюдаемыми величинами являются потенциалы электромагнитного поля.) М. Борн в 1926 г. предложил следующую вероятностную интерпретацию волновой функции $\Psi(\xi, t)$: квадрат ее модуля пропорционален плотности вероятности обнаружения частицы в момент времени t в точке с координатой ξ :

$$|\Psi(\xi, t)|^2 \equiv \Psi^*(\xi, t)\Psi(\xi, t) \sim w(\xi, t) \quad (1.6)$$

(символ $*$) означает операцию комплексного сопряжения), т. е. волновую функцию следует толковать *статистически*.

Для понимания данного утверждения проделаем мысленный эксперимент. Будем пропускать монохроматический пучок электронов сквозь две узкие щели, позади которых располагается фотопластинка (дифракция на двух щелях). При этом на фотопластинке будет наблюдаться дифракционная картина (рис. 1.2а), т. е. движение электронов подобно волновому. Затем поставим этот же эксперимент с более низкой интенсивностью пучка (пропуская практически по одному электрону с той же самой энергией). На фотопластинке в *случайном порядке* возникнут отдельные пятна в местах электронных ударов (рис. 1.2б). Однако с увеличением времени экспозиции эти пятна складываются в сплошные полосы, т. е. возникает *та же самая дифракционная картина*, что и на рис. 1.2а, подтверждая вероятностный характер движе-

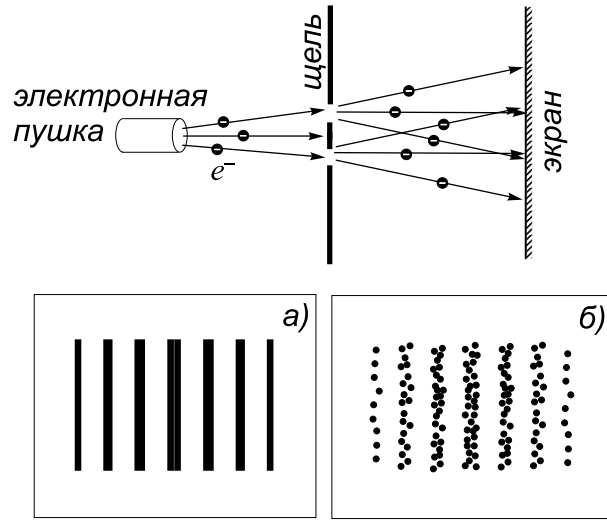


Рис. 1.2.

ния в микромире. Реальный эксперимент такого рода был поставлен в 1949 г. в Физическом институте Академии наук СССР (Фабрикант, Биберман, Сушкин) и подтвердил гипотезу М. Борна.

В состояниях *финитного движения* частица локализована в конечной области пространства, так что надлежащим выбором нормировочной константы соотношение (1.6) можно превратить в строгое равенство:

$$|\Psi(\xi, t)|^2 = w(\xi, t). \quad (1.7)$$

Согласно теории вероятностей, *условие нормировки* для волновой функции финитного движения можно сформулировать следующим образом:

$$\int |\Psi(\xi, t)|^2 d\xi = 1, \quad (1.8)$$

где интегрирование ведется по *всему конфигурационному пространству* (достоверное событие).

Интеграл в (1.8) конечен, только если функция $|\Psi(\xi, t)|^2$ на больших расстояниях спадает достаточно быстро. В состояниях *инфинитного движения*, в частности, описываемых волной де Бройля, этот интеграл расходится, поэтому ниже условие нормировки для этого случая будет сформулировано иным образом. Там, где это не оговорено отдельно, мы будем считать волновые функции нормированными на единицу. Из условия (1.8) видно, что даже нормированная волновая функция определяется не однозначно, а с точностью до произвольного постоянного *фазового множителя* $e^{i\delta}$. В настоящем пособии данный множитель

всюду выбирается так, чтобы по возможности упростить вид волновой функции.

У волновой функции *нет универсальной размерности*. Ее размерность определяется только элементом интегрирования:

$$\boxed{[\Psi(\xi, t)] = [d\xi]^{-1/2}.} \quad (1.9)$$

Только при выполнении (1.9) интегральное выражение в (1.8) будет *безразмерным*.

В качестве волновой функции может выступать не любая математическая функция, а только удовлетворяющая *стандартным условиям: конечная, однозначная и непрерывная*. Первые два условия непосредственно следуют из ее вероятностной интерпретации, а требование непрерывности мы поясним ниже.

Укажем на существенное отличие квантового движения от распространения истинной волны (например, электромагнитной). Если имеются N источников электромагнитных волн, то результирующая волна будет по-прежнему зависеть *только от одной пространственной переменной*. В случае системы N микрочастиц *ее полная волновая функция будет зависеть от N пространственных переменных: $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; t)$* . Все предыдущие выводы, а также формулы (1.4)–(1.9) легко обобщаются на этот случай. Теперь, однако, в качестве элемента интегрирования следует взять $d\xi = d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N$ — элемент так называемого *конфигурационного пространства*.

1.3. Принцип суперпозиции состояний

Как уже говорилось выше, всякое состояние квантовой системы описывается соответствующей волновой функцией Ψ_a , где индекс a указывает набор параметров, характеризующих данное состояние и отличающих его от других возможных квантовых состояний той же самой системы. Это положение является первым постулатом в формальной схеме построения квантовой механики и дает математический способ описания квантовых состояний. Утверждается, что волновые функции *всех* возможных состояний квантовой системы образуют *гильбертово пространство \mathbb{L}^2* (множество интегрируемых с их квадратами функций). *Скалярное произведение* двух функций Φ и Ψ в этом пространстве определяется следующим образом:

$$\boxed{\langle \Phi | \Psi \rangle = \int \Phi^*(\xi) \Psi(\xi) d\xi.} \quad (1.10)$$

Обозначение скалярного произведения символом $\langle \Phi | \Psi \rangle$ называется дираковской скобкой. Дираковский формализм часто позволяет упростить и унифицировать запись математических выкладок в квантовой теории. В частности, условие нормировки (1.8) в дираковских обозначениях имеет вид

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \int \Psi^*(\xi) \Psi(\xi) d\xi = 1. \quad (1.11)$$

Эта техника получит дальнейшее развитие в главе «Теория представлений». Пока же приведем очевидное из (1.10) тождество

$$\langle \Phi | \Psi \rangle = \langle \Psi | \Phi \rangle^*. \quad (1.12)$$

Следующим постулатом квантовой теории, имеющим принципиальное значение для понимания физики квантовых явлений, является *Принцип суперпозиции состояний*. Он утверждает: *если квантовая система может находиться в состояниях с волновыми функциями Ψ_1 и Ψ_2 , то она может находиться и в состоянии с волновой функцией*

$$\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2, \quad (1.13)$$

где c_1 и c_2 — произвольные комплексные константы. Состояние Ψ называется суперпозицией состояний Ψ_1 и Ψ_2 . Фактически принцип суперпозиции содержит утверждение о своеобразной «квантовой интерференции» состояний, поскольку распределение вероятностей (квадрат модуля Ψ) наряду с $|\Psi_1|^2$ и $|\Psi_2|^2$ содержит и «интерференционное» слагаемое $\text{Re}(c_1 c_2^* \Psi_1 \Psi_2^*)$.

Из принципа суперпозиции следует, в частности, что уравнение для волновой функции должно быть линейным, а также парадоксальный с точки зрения классической механики факт, что физические величины, имеющие определенные значения в состояниях Ψ_1 и Ψ_2 , могут не иметь определенного значения в состоянии Ψ (которое также является физически реализуемым состоянием системы!). В качестве примера снова рассмотрим волну де Бройля (1.4), которая соответствует состоянию с определенными значениями импульса \mathbf{p} и энергии E .

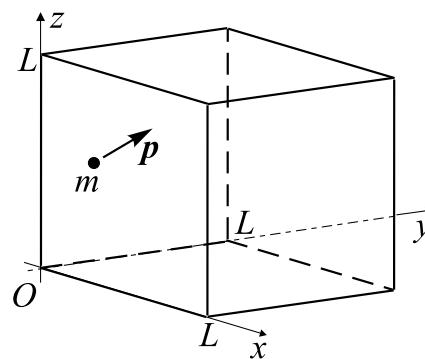


Рис. 1.3.

Рассмотрим теперь суперпозицию двух волн де Бройля с одной и

той же энергией (для простоты) и различными по направлению импульсами \mathbf{p}_1 и \mathbf{p}_2 (модули которых одинаковы):

$$\Psi(\mathbf{r}) = C_1 e^{i\mathbf{p}_1 \mathbf{r}/\hbar} + C_2 e^{i\mathbf{p}_2 \mathbf{r}/\hbar} \quad (1.14)$$

(временной множитель опущен). При $\mathbf{p}_1 \neq \mathbf{p}_2$ функцию (1.14) невозможно привести к виду (1.4), т. е. состоянию, являющемуся суперпозицией волн де Бройля, *нельзя приписать определенное значение импульса*.

1.4. Нормировка волн де Бройля

Как уже говорилось, волну де Бройля (1.4) невозможно нормировать условием (1.8), поскольку $|\Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t)|^2 = |C|^2 = \text{const}$ и интеграл (1.8) *по всему пространству* расходится. Эта расходимость физически обусловлена тем, что в состояниях (1.4) *все положения частицы равновероятны*.

Для нахождения C воспользуемся следующим приемом. Искусственно ограничим область движения частицы большим объемом в форме куба, длина ребра которого L , так что интегрирование будет вестись по ограниченному объему $V = L^3$. Введем декартовы координаты, оси которых совпадают с ребрами куба (рис. 1.3). При больших L (по сравнению с длиной де Бройлевской волны λ) влиянием стенок куба на движение частицы можно пренебречь. Поэтому для простоты подчиним (1.4) периодическим граничным условиям:

$$\Psi_{\mathbf{p}}(x, y, z) = \Psi_{\mathbf{p}}(x + L, y, z) = \Psi_{\mathbf{p}}(x, y + L, z) = \Psi_{\mathbf{p}}(x, y, z + L) \quad (1.15)$$

(время t в аргументе для простоты опускаем, поскольку временной множитель в (1.15) сокращается).

Введем вместо импульса волновой вектор

$$\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar \quad (1.16)$$

и перепишем $\Psi_{\mathbf{p}}(x, y, z)$ в (1.15) в виде

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = C e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = C e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)}. \quad (1.17)$$

Вследствие условия (1.15), вектор \mathbf{k} в (1.17) может принимать лишь дискретные значения:

$$\mathbf{k} = \{k_x, k_y, k_z\} = \frac{2\pi}{L} \{n_x, n_y, n_z\}, \quad n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \dots \quad (1.18)$$

Таким образом, при движении в ограниченном объеме импульс волны де Бройля *квантуется*. Легко заметить, однако, что при неограниченном увеличении *объема квантования* (т. е. при $L \rightarrow \infty$) эта дискретность исчезает.

В ограниченном объеме нормировочная константа C вычисляется из условия (1.8), так что нормированная на единицу в объеме V волна де Бройля выглядит следующим образом:

$$\boxed{\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}.} \quad (1.19)$$

Ее размерность удовлетворяет условию (1.9).

Система функций (1.19) обладает свойствами ортогональности

$$\int_{(V)} \Psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d^3r = \frac{1}{V} \int_{(V)} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}} d^3r = \delta_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} \equiv \delta_{n'_x n_x} \delta_{n'_y n_y} \delta_{n'_z n_z} \quad (1.20)$$

и полноты

$$\sum_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}') \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'). \quad (1.21)$$

Векторы \mathbf{k}, \mathbf{k}' выбираются в соответствии с (1.18):

$$\sum_{\mathbf{k}} (\dots) \equiv \sum_{n_x=-\infty}^{+\infty} \sum_{n_y=-\infty}^{+\infty} \sum_{n_z=-\infty}^{+\infty} (\dots);$$

интегрирование ведется внутри куба с ребром L . Введено стандартное обозначение для δ -функции Дирака (см. приложение А).

Пусть теперь частица в момент времени $t = 0$ находится в состоянии с волновой функцией $\Psi(\mathbf{r})$, удовлетворяющей периодическим граничным условиям (1.15) и, подобно волне де-Бройля (1.19), нормированной на единицу внутри большого куба с ребром L . Тогда $\Psi(\mathbf{r})$ можно разложить в ряд Фурье по волнам де Бройля (1.19):

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \quad (1.22)$$

Коэффициенты разложения $c_{\mathbf{k}}$ находятся домножением (1.22) на $\Psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r})$ и интегрированием по объему куба в соответствии с условием ортогональности (1.20):

$$c_{\mathbf{k}} = \int_{(V)} \Psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) d^3r = \frac{1}{\sqrt{V}} \int_{(V)} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \Psi(\mathbf{r}) d^3r. \quad (1.23)$$

Таким образом, волновую функцию произвольного состояния микро-частицы можно представить в виде суперпозиции волн де Бройля.

1.5. Средние значения координаты и импульса

Вновь рассмотрим частицу в произвольном состоянии $\Psi(\mathbf{r})$ (внутри большого куба). Поставим задачу вычисления среднего значения некоторых заданных функций координаты $F_1(\mathbf{r})$ и импульса $F_2(\mathbf{p})$ в этом состоянии.

Среднее значение координаты

Вычислим вначале среднее значение координаты $\langle \mathbf{r} \rangle$ в состоянии с волновой функцией $\Psi(\mathbf{r})$. В соответствии с (1.7), плотность вероятности различных значений координаты $w(\mathbf{r})$ дается квадратом модуля волновой функции. Поэтому, пользуясь теоремой о математическом ожидании, получаем:

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \int_{(V)} \mathbf{r} w(\mathbf{r}) d^3r \stackrel{(1.7)}{=} \int_{(V)} \Psi^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} \Psi(\mathbf{r}) d^3r. \quad (1.24)$$

Ниже мы разъясним причину не вполне привычной записи правой части (1.24).

Любое произведение декартовых компонент \mathbf{r} также усредняется в соответствии с (1.24):

$$\langle x^{n_x} y^{n_y} z^{n_z} \rangle = \int_{(V)} x^{n_x} y^{n_y} z^{n_z} w(\mathbf{r}) d^3r \stackrel{(1.7)}{=} \int_{(V)} \Psi^*(\mathbf{r}) x^{n_x} y^{n_y} z^{n_z} \Psi(\mathbf{r}) d^3r.$$

(n_x, n_y, n_z — произвольные числа). Поэтому после разложения функции $F_1(\mathbf{r})$ в ряд Тейлора мы приходим к следующей формуле:

$$\langle F_1(\mathbf{r}) \rangle = \int_{(V)} \Psi^*(\mathbf{r}) F_1(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) d^3r. \quad (1.25)$$

Среднее значение импульса

Среднее значение импульса в состоянии $\Psi(\mathbf{r})$ невозможно вычислить по формуле (1.24) с простой заменой $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{p}$, поскольку нам пока неизвестно распределение импульсов в данном состоянии. Чтобы получить его, воспользуемся разложением (1.22), а также нормированностью $\Psi(\mathbf{r})$ в объеме (V) и ортогональностью волн де Бройля (1.20):

$$\int_{(V)} |\Psi(\mathbf{r})|^2 d^3r = 1 = \sum_{\mathbf{k}'/\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}'}^* c_{\mathbf{k}} \underbrace{\int_{(V)} \Psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d^3r}_{\delta_{\mathbf{k}'/\mathbf{k}}} = \sum_{\mathbf{k}} |c_{\mathbf{k}}|^2.$$

Полученное соотношение

$$\sum_{\mathbf{k}} \underbrace{|c_{\mathbf{k}}|^2}_{w_{\mathbf{k}}} = \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} = 1$$

похоже на условие нормировки в теории вероятностей. Поэтому по аналогии с $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ величине $w_{\mathbf{k}}$ можно придать смысл вероятности обнаружения значения импульса $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ в состоянии $\Psi(\mathbf{r})$ (в данном случае распределение по импульсам получается дискретным в отличие от непрерывного распределения по координатам).

Подобно координате среднее значение импульса вычисляем по теореме о математическом ожидании с распределением $w_{\mathbf{k}}$. Для нахождения $c_{\mathbf{k}}$ воспользуемся (1.23):

$$\langle \mathbf{p} \rangle = \hbar \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} w_{\mathbf{k}} = \hbar \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} c_{\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}} = \hbar \sum_{\mathbf{k}} \iint \Psi^*(\mathbf{r}) \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}') \mathbf{k} \Psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}') d^3 r d^3 r'.$$

Вспоминая явный вид $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ (см. (1.19)), имеем:

$$\mathbf{k} \Psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}') = \frac{1}{\sqrt{V}} \mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}'} = i \nabla_{\mathbf{r}'} \Psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}').$$

Действие оператора $\nabla_{\mathbf{r}'}$ перенесем с функции $\Psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}')$ на $\Psi(\mathbf{r}')$ по формуле интегрирования по частям:

$$\int_{(V)} \Psi(\mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}'} \Psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}') d^3 r' = \underbrace{\Psi(\mathbf{r}') \Psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}')}_0 - \int_{(V)} \Psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}'} \Psi(\mathbf{r}') d^3 r'.$$

Интеграл по поверхности куба обращается в нуль вследствие периодических граничных условий (1.15) как для $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}')$, так и для $\Psi(\mathbf{r}')$.

Исключим теперь из выражения для $\langle \mathbf{p} \rangle$ функции $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ на основании свойства полноты (1.21):

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p} \rangle &= \iint \sum_{\mathbf{k}} \underbrace{\Psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}') \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})}_{\delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r})} \Psi^*(\mathbf{r}) (-i\hbar \nabla_{\mathbf{r}'}) \Psi(\mathbf{r}') d^3 r' d^3 r = \\ &= \int_{(V)} \Psi^*(\mathbf{r}) (-i\hbar \nabla) \Psi(\mathbf{r}) d^3 r, \end{aligned}$$

где $\nabla \equiv \nabla_{\mathbf{r}}$.

Таким образом,

$$\boxed{\langle \mathbf{p} \rangle = \int_{(V)} \Psi^*(\mathbf{r}) (-i\hbar \nabla) \Psi(\mathbf{r}) d^3 r.} \quad (1.26)$$

По аналогии с соответствующими вычислениями $\langle F_1(\mathbf{r}) \rangle$ для $\langle F_2(\mathbf{p}) \rangle$ получаем:

$$\langle p_x^{n_x} p_y^{n_y} p_z^{n_z} \rangle = \int_{(V)} \Psi^*(\mathbf{r}) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^{n_x} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \right)^{n_y} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right)^{n_z} \Psi(\mathbf{r}) d^3r;$$

$$\boxed{\langle F_2(\mathbf{p}) \rangle = \int_{(V)} \Psi^*(\mathbf{r}) F_2(-i\hbar \nabla) \Psi(\mathbf{r}) d^3r.} \quad (1.27)$$

Смысл операции дифференцирования под знаком функции $F_2(\mathbf{p})$ в (1.27) станет ясен ниже.

1.6. Физические величины в квантовой теории

Рассмотрим выражения (1.24) и (1.26) (или (1.25) и (1.27)). Они имеют одинаковую структуру:

$$\langle F \rangle = \int_{(V)} \Psi^*(\mathbf{r}) \hat{F}(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) d^3r. \quad (1.28)$$

Конструкция $\hat{F}(\mathbf{r})$ называется *оператором величины F* . Так, *оператор координаты* — это просто вектор \mathbf{r} : $\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}$; *оператор импульса* $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla$ содержит операцию векторного дифференцирования³.

Обобщим соотношение (1.28) на произвольную физическую величину F :

$$\boxed{\langle F \rangle = \int \Psi^*(\xi) \hat{F} \Psi(\xi) d\xi.} \quad (1.29)$$

$\langle F \rangle$ называют средним значением физической величины F в состоянии $\Psi(\xi)$. Время в $\Psi(\xi)$ и аргументы в \hat{F} для упрощения записи не показаны. Функция Ψ предполагается нормированной на единицу условием (1.8).

Если соотношение (1.29) выполняется для *произвольного* состояния, то \hat{F} называется *оператором величины F* . Таким образом, *всякой физической величине в квантовой механике сопоставляется соответствующий оператор*, так что среднее значение этой величины в произвольном квантовом состоянии микросистемы дается формулой (1.29) (напомним, что в классической механике физические величины являются обычными вещественными функциями обобщенных координат и

³ Напомним, что все сказанное здесь относится к *координатному представлению* и будет обобщено в разделе «Теория представлений».

обобщенных импульсов). Как правило, для обозначения оператора используется та же буква, что и для соответствующей физической величины, но только со шляпкой, например, импульсу \mathbf{p} соответствует оператор импульса $\hat{\mathbf{p}}$.

С математической точки зрения оператор представляет собой некий способ перехода от одной волновой функции к другой. *Задать* оператор означает *указать* такой способ. Запись $\hat{F}\Psi(\xi)$ означает *действие оператора \hat{F} на функцию $\Psi(\xi)$* , которое в общем случае не сводится к обычному умножению. *Результатом действия оператора на функцию будет новая функция:*

$$\boxed{\Phi = \hat{F}\Psi.} \quad (1.30)$$

Так, например, действие оператора координаты на функцию сводится к ее обычному умножению на координату: $\hat{r}\Psi(\mathbf{r}) = \mathbf{r}\Psi(\mathbf{r})$, в то время как действие оператора импульса представляет собой дифференцирование: $\hat{\mathbf{p}}\Psi(\mathbf{r}) = -i\hbar\nabla\Psi(\mathbf{r})$.

В соответствии с определениями оператора (1.30) и скалярного произведения в \mathbb{L}^2 (1.10), формулу (1.29) можно переписать в дираковских обозначениях:

$$\boxed{\langle F \rangle = \langle \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle.} \quad (1.31)$$

Оператор всегда задается на определенном множестве (классе) функций. Как правило, это функции из \mathbb{L}^2 , удовлетворяющие стандартным условиям. Дополнительные требования к классу функций диктуются постановкой конкретной задачи.

Введем правила математических действий над операторами, предполагая, что эти операторы заданы на определенном классе функций.

Алгебра операторов

1°. **Операторное равенство $\hat{F} = \hat{G}$.** Операторы \hat{F} и \hat{G} равны друг другу, если при их действии на одну и ту же произвольную функцию ⁴ $\Psi(\xi)$ получаются одинаковые функции:

$$\hat{F}\Psi(x) = \hat{G}\Psi(\xi).$$

Требование произвольности функции $\Psi(\xi)$ существенно! В качестве предостережения рассмотрим действие операторов $\hat{F}_1 = -\xi$ и $\hat{F}_2 = \frac{d}{d\xi}$ на функцию $e^{-\xi^2/2}$. Совпадение результатов *не означает* равенства $\frac{d}{d\xi} = -\xi$, поскольку оно выполняется *не для произвольной функции.*

⁴ Из класса, на котором определены рассматриваемые операторы — здесь и далее.

2°. Нулевой оператор $\hat{0}$. Оператор называется нулевым, если при его действии на произвольную функцию $\Psi(\xi)$ результатом является тождественный нуль:

$$\hat{0}\Psi(\xi) \stackrel{\text{def}}{=} 0.$$

Шляпка над нулевым оператором, как правило, не ставится. Вместо этого пишется число нуль. Здесь и далее символ «def» подчеркивает, что приведенное равенство является определением.

3°. Единичный оператор $\hat{1}$. Оператор называется единичным, если его действие на произвольную функцию $\Psi(\xi)$ не изменяет последнюю:

$$\hat{1}\Psi(\xi) \stackrel{\text{def}}{=} \Psi(\xi).$$

Шляпка над единичным оператором тоже, как правило, не ставится. Вместо этого пишется число единица.

4°. Умножение оператора на константу: $\alpha\hat{F}$. При умножении оператора на константу получается новый оператор, действие которого на произвольную функцию $\Psi(\xi)$ задается правилом:

$$(\alpha\hat{F})\Psi(\xi) \stackrel{\text{def}}{=} \alpha[\hat{F}\Psi(\xi)].$$

5°. Сумма операторов: $\hat{F} + \hat{G}$. Суммой операторов \hat{F} и \hat{G} называется оператор, действие которого на произвольную функцию Ψ заключается в действии на нее каждого оператора по отдельности с последующим сложением результатов:

$$(\hat{F} + \hat{G})\Psi \stackrel{\text{def}}{=} (\hat{F}\Psi) + (\hat{G}\Psi).$$

Поскольку сумма функций не зависит от порядка следования слагаемых, сумма операторов тоже не зависит от порядка следования слагаемых. Иными словами, сумма операторов подчиняется «переместительному закону»:

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

6°. Произведение операторов: $\hat{F}\hat{G}$. Произведением операторов \hat{F} и \hat{G} называется оператор, действие которого на произвольную функцию Ψ заключается в последовательном действии на нее сначала оператора \hat{G} , а затем \hat{F} :

$$(\hat{F}\hat{G})\Psi \stackrel{\text{def}}{=} \hat{F}(\hat{G}\Psi).$$

В отличие от суммы произведение операторов в общем случае зависит от порядка следования сомножителей:

$$\hat{F}\hat{G} \neq \hat{G}\hat{F},$$

т. е. в общем случае *произведение операторов некоммутативно*. Если все же имеет место равенство между произведениями $\hat{F}\hat{G}$ и $\hat{G}\hat{F}$, то операторы \hat{F} и \hat{G} называют *коммутирующими*.

В квантовой механике оказывается удобным ввести специальную конструкцию, построенную из произведений операторов, — *коммутатор*:

$$\boxed{[\hat{F}, \hat{G}] = \hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F}.} \quad (1.33)$$

Очевидно, что в случае коммутирующих операторов он становится нулевым оператором.

Также вводится *антикоммутатор*:

$$\boxed{\{\hat{F}, \hat{G}\} = \hat{F}\hat{G} + \hat{G}\hat{F}.} \quad (1.34)$$

Для антикоммутатора иногда используется обозначение $[\hat{F}, \hat{G}]_+$.

Таким образом, при аналитических действиях с операторами *всегда необходимо следить за порядком следования сомножителей в произведениях*. Если возникает необходимость изменения порядка сомножителей, то необходимо учитывать коммутационное соотношение между операторами.

7°. Обратный оператор: \hat{F}^{-1} . Оператором, обратным к \hat{F} , будем называть такой оператор \hat{F}^{-1} , для которого выполняется соотношение:

$$\hat{F}^{-1}\hat{F} \stackrel{\text{def}}{=} \hat{F}\hat{F}^{-1} \stackrel{\text{def}}{=} \hat{1}.$$

В соответствии с некоммутативностью произведения укажем на некорректность записей типа $\frac{\hat{F}}{\hat{G}}$. Необходимо использовать обратный оператор: $\hat{F}\hat{G}^{-1}$ либо $\hat{G}^{-1}\hat{F}$ (при этом могут получиться различные результаты).

8°. Целая положительная степень оператора: \hat{F}^n . Это n -кратное перемножение оператора \hat{F} на себя:

$$\hat{F}^n \stackrel{\text{def}}{=} \underbrace{\hat{F} \cdot \dots \cdot \hat{F}}_{n \text{ раз}}.$$

9°. Функция от оператора. Если функция $f(z)$ допускает разложение в ряд Тейлора в окрестности нуля

$$f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n z^n,$$

то, заменив в правой части z на некоторый оператор \hat{F} , получим операторную функцию $\hat{f}(\hat{F})$, которая является оператором, действие которого на произвольную функцию Ψ определяется следующим образом:

$$\hat{f}(\hat{F})\Psi \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{n=0}^{\infty} c_n \hat{F}^n \Psi.$$

Отметим, что после вычисления действия оператора \hat{F}^n на Ψ ряд в правой части уже может не суммироваться в аналитическом виде. Функция от оператора уже встречалась ранее (см. (1.27)). Здесь мы разъяснили смысл этой конструкции.

Эрмитово сопряжение операторов

Введем операцию *эрмитова сопряжения* для операторов.

Оператор \hat{F}^\dagger называется *эрмитово сопряженным* по отношению к \hat{F} , если оба оператора заданы на одном и том же классе функций и для *произвольных* функций $\Phi(\xi)$ и $\Psi(\xi)$ из этого класса выполняется равенство следующих скалярных произведений:

$$\langle \hat{F}\Phi | \Psi \rangle = \langle \Phi | \hat{F}^\dagger \Psi \rangle, \quad (1.35)$$

то есть скалярное произведение функции $\hat{F}\Phi$ на Ψ равно скалярному произведению функции Φ (на которую уже не действует оператор \hat{F}) на функцию $\hat{F}^\dagger \Psi$, получаемую из Ψ действием некоторого оператора \hat{F}^\dagger , который и называется эрмитово сопряженным к \hat{F} . Учитывая свойство (1.12) скалярного произведения (с функцией Φ , замененной на $\hat{F}\Phi$) и вводя обозначение $\langle \Psi | \hat{F}\Phi \rangle \equiv \langle \Psi | \hat{F} | \Phi \rangle$, определение (1.35) можно переписать в следующем виде:

$$\boxed{\langle \Phi | \hat{F}^\dagger | \Psi \rangle \stackrel{\text{def}}{=} \langle \Psi | \hat{F} | \Phi \rangle^*}. \quad (1.36)$$

Конструкция $\langle \Phi | \hat{G} | \Psi \rangle$ называется *матричным элементом* оператора \hat{G} между состояниями $|\Psi\rangle$ и $|\Phi\rangle$, которые иногда называются «обкладками». «Обкладки» являются аналогом матричных индексов. Определение (1.36) соответствует определению эрмитово сопряженной матрицы ($\{a_{mn}^*\}$) к матрице $\{a_{nm}\}$. В интегральной форме определение (1.36) имеет следующий вид:

$$\boxed{\int \Phi^*(\xi) \hat{F}^\dagger \Psi(\xi) d\xi \stackrel{\text{def}}{=} \int \Psi(\xi) \hat{F}^* \Phi^*(\xi) d\xi}. \quad (1.37)$$

Подчеркнем, что все три записи определения оператора \hat{F}^\dagger , эрмитово сопряженного к \hat{F} , являются эквивалентными.

Легко показать, что эрмитово сопряжение произведения операторов *изменяет порядок следования сомножителей на обратный*:

$$(\hat{F}\hat{G})^\dagger = \hat{G}^\dagger \hat{F}^\dagger. \quad (1.38)$$

Действительно:

$$\langle \hat{F}\hat{G}\Phi | \Psi \rangle = \langle \hat{G}\Phi | \hat{F}^\dagger \Psi \rangle = \langle \Phi | \hat{G}^\dagger \hat{F}^\dagger \Psi \rangle. \quad (1.39)$$

Оператор называется *самосопряженным*, или *эрмитовым*, если он совпадает со своим эрмитовым сопряжением:

$$\boxed{\hat{F}^\dagger \stackrel{\text{def}}{=} \hat{F}.} \quad (1.40)$$

Дадим определение эрмитова оператора в интегральной форме на основе (1.37), (1.40):

$$\boxed{\int \Phi^*(\xi) \hat{F} \Psi(\xi) d\xi \stackrel{\text{def}}{=} \int \Psi(\xi) \hat{F}^* \Phi^*(\xi) d\xi,} \quad (1.41)$$

а также в дираковских обозначениях (1.36):

$$\boxed{\langle \Phi | \hat{F} | \Psi \rangle \stackrel{\text{def}}{=} \langle \Psi | \hat{F} | \Phi \rangle^* .} \quad (1.42)$$

Определение (1.42) подчеркивает полную аналогию с эрмитовыми матрицами.

На основании (1.38) можно заключить, что для эрмитовых операторов \hat{F} и \hat{G}

$$(\hat{F}\hat{G})^\dagger = \hat{G}\hat{F},$$

т. е. *произведение эрмитовых операторов будет самосопряженным только в случае их коммутации*. Коммутатор и антикоммутатор эрмитовых операторов будут соответственно антиэрмитовым и эрмитовым:

$$[\hat{F}, \hat{G}]^\dagger = -[\hat{F}, \hat{G}]; \quad \{\hat{F}, \hat{G}\}^\dagger = \{\hat{F}, \hat{G}\}. \quad (1.43)$$

Оператор \hat{U} называется *унитарным*, если его эрмитово сопряжение совпадает с обратным оператором:

$$\boxed{\hat{U}^{-1} \stackrel{\text{def}}{=} \hat{U}^\dagger.} \quad (1.44)$$

Операторы физических величин

В предыдущем разделе мы получили явные выражения для операторов координаты ($\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}$) и импульса ($\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$). Здесь мы построим операторы других физических величин. Сформулируем вначале общие требования, предъявляемые к таким операторам.

Прежде всего, для выполнения *принципа суперпозиции* оператор физической величины обязан быть *линейным*, т. е. для любых функций Φ , Ψ и комплексной константы α должны выполняться равенства:

$$\boxed{\hat{F}(\alpha\Psi) = \alpha\hat{F}\Psi; \quad \hat{F}(\Psi + \Phi) = \hat{F}\Psi + \hat{F}\Phi.} \quad (1.45)$$

Поскольку измерительные приборы дают вещественные значения величины F , ее *среднее значение* $\langle F \rangle$ *обязано быть вещественным в любых состояниях*. Этого можно достичь, потребовав от оператора \hat{F} *самосопряженности*. Действительно, на основании (1.31) имеем:

$$\langle F \rangle^* = \langle \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle^* \stackrel{(1.42)}{=} \langle \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle \stackrel{(1.31)}{=} \langle F \rangle.$$

Таким образом, *операторы физических величин обязаны быть линейными и эрмитовыми*.

Таблица 1.1

Операторы основных физических величин

№	Величина	Оператор	Примечание
1	координата \mathbf{r}	$\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}$	$\hat{\mathbf{r}}\Psi(\mathbf{r}) = \mathbf{r}\Psi(\mathbf{r})$
2	импульс \mathbf{p}	$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$	$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \sum_k \mathbf{e}_k \frac{\partial}{\partial x_k} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}$
3	орб. момент \mathbf{L}	$\hat{\mathbf{L}} = [\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}]$	
4	кин. энергия T	$\hat{T} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}$	$\hat{T}\Psi(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r})$
5	потенц. энергия V	$\hat{V} = V(\mathbf{r})$	$\hat{V}\Psi(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r})$
6	полная энергия E	$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$	\hat{H} — гамильтониан

В таблице 1.1 собраны операторы важнейших физических величин, которые используются как в классической, так и в квантовой механике. Существуют и чисто квантовые характеристики состояний микрообъектов, не имеющие классических аналогов, например, *четность* P . Ей соответствует оператор *инверсии*:

$$\hat{I}\Psi(\mathbf{r}) \stackrel{\text{def}}{=} \Psi(-\mathbf{r}). \quad (1.46)$$

Предлагаем самостоятельно убедиться в линейности и самосопряженности всех перечисленных операторов.

1.7. Определенные значения физических величин

Информацию о состоянии микрообъекта можно получить только в результате *измерения*. Однако измерение физических величин в квантовой и классической механике существенно различается. Прежде всего квантовую систему нужно привести в то состояние, в котором величину F необходимо измерить. Пусть $\Psi(\xi)$ есть волновая функция ⁵ этого состояния. В результате того или иного измерения состояние микрообъекта разрушается (например, для фиксации летящего электрона на его пути ставят фотопластинку; после взаимодействия с ней этот электрон поглощается и уже не может быть зафиксирован повторно тем же способом). Для повторного измерения квантовую систему необходимо вновь привести в то же самое состояние и т.д. Среднее значение величины F получается усреднением результатов таких многократных измерений. Если известна волновая функция квантовой системы, то среднее значение F вычисляется по формуле (1.29) (или (1.31)).

Описанный выше способ измерения физической величины F дает с математической точки зрения последовательность случайных чисел. Характеристикой их разброса относительно среднего значения служит *среднеквадратичное отклонение*:

$$\langle (\Delta F)^2 \rangle \stackrel{\text{def}}{=} \langle (F - \langle F \rangle)^2 \rangle. \quad (1.47)$$

Очевидно, что ненулевые значения $\langle (\Delta F)^2 \rangle$ могут получаться даже в случае идеального прибора с нулевой погрешностью. Такая *неопределенность* в значении величины F есть объективное свойство движения в микромире. Поэтому возникает проблема поиска состояний с *определенными* значениями F . Определенность значения величины F в некотором состоянии квантовой системы означает, что при каждом акте ее измерения в данном состоянии будет получаться *одно и то же значение* этой величины.

Зададимся целью поиска таких состояний Ψ , в которых $\langle (\Delta F)^2 \rangle = 0$. Для этого введем вспомогательный эрмитов оператор $\widehat{\Delta F} = \widehat{F} - \langle F \rangle$ и выполним следующие преобразования:

$$\langle (\widehat{\Delta F})^2 \rangle \stackrel{(1.31)}{=} \langle \Psi | (\widehat{\Delta F})^2 | \Psi \rangle = \langle \Psi | \widehat{\Delta F} | (\widehat{\Delta F}) \Psi \rangle \stackrel{(1.42)}{=}$$

⁵ Зависимость волновой функции от времени не учитываем, так как в данном разделе она не существенна.

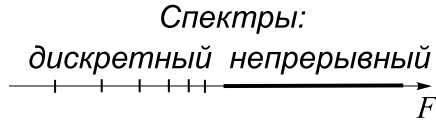


Рис. 1.4.

$$= \langle (\widehat{\Delta F})\Psi | (\widehat{\Delta F})\Psi \rangle \stackrel{(1.10)}{=} \int |(\widehat{\Delta F})\Psi(\xi)|^2 d\xi \geq 0.$$

Данная положительно определенная квадратичная форма обращается в нуль *только в таких состояниях*, для которых $(\widehat{\Delta F})\Psi(\xi) = 0$, или, в соответствии с определением $\widehat{\Delta F}$,

$$\boxed{\hat{F}\Psi(\xi) = \langle F \rangle \Psi(\xi).} \quad (1.48)$$

Уравнение (1.48) является математическим выражением условия измеримости величины F в данном состоянии Ψ : величина F будет измеримой только в таких состояниях, волновая функция которых удовлетворяет уравнению (1.48).

Проанализируем математические аспекты уравнения (1.48). Из теории операторов известно, что такие функции называются *собственными функциями* оператора. Действие оператора на них заключается в умножении функций на константы — *собственные значения* оператора:

$$\boxed{\hat{F}\Psi_F(\xi) = F\Psi_F(\xi).} \quad (1.49)$$

С математической точки зрения уравнение (1.49) представляет собой уравнение для собственных функций и собственных значений оператора \hat{F} . Задача состоит в отыскании *нетривиальных* ($\Psi_F(\xi) \neq 0$) решений уравнения (1.49) с заданными граничными условиями. Выбор последних диктуется стандартными условиями, которым подчиняется волновая функция (конечность, однозначность, непрерывность). В общем случае \hat{F} представляет собой линейный дифференциальный оператор, так что уравнение (1.49) является *линейным однородным* дифференциальным уравнением⁶. Однородность приводит к неоднозначности его решений: они определены с точностью до произвольного постоянного множителя, т. е. должны быть нормированы.

Множество всех собственных значений оператора называется *спектром оператора*. Если этот набор дискретный, то спектр называется *дискретным*, а если заполняет некоторый интервал, — *непрерывным* (рис. 1.4). Дискретный спектр реализуется при финитном движении,

⁶ Как правило, не выше второго порядка.

непрерывный — при инфинитном. Существуют и операторы, имеющие одновременно и дискретный, и непрерывный спектр собственных значений.

Пример оператора с дискретным спектром — оператор проекции орбитального момента на ось z , имеющий следующий вид в полярных координатах $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$:

$$\begin{aligned}\hat{L}_z \Psi_{m_l}(\varphi) &= \hbar m_l \Psi_{m_l}(\varphi), & 0 \leq \varphi < 2\pi; \\ \Psi_{m_l}(\varphi) &= \frac{e^{im_l \varphi}}{\sqrt{2\pi}}, & m_l = 0, \pm 1, \dots\end{aligned}\quad (1.50)$$

Такое *квантование* наблюдаемых значений физической величины при финитном движении специфично для микромира и не имеет места в классической механике.

Пример оператора с непрерывным спектром — оператор проекции импульса $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$:

$$\begin{aligned}\hat{p}_x \Psi_{p_x}(x) &= p_x \Psi_{p_x}(x), & -\infty < x < +\infty; \\ \Psi_{p_x}(x) &= \frac{e^{ip_x x/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}}, & -\infty < p_x < +\infty.\end{aligned}\quad (1.51)$$

Рассмотрим для определенности собственное значение F_n из дискретного спектра оператора \hat{F} . Если F_n соответствует одна собственная функция $\Psi_n(\xi)$, то такое собственное значение называется *невырожденным*. Если же для собственного значения F_n имеется f линейно независимых собственных функций $\Psi_{n1}(\xi), \dots, \Psi_{nf}(\xi)$,

$$\hat{F} \Psi_{nk}(\xi) = F_n \Psi_{nk}(\xi), \quad k = 1, \dots, f,$$

то такое собственное значение называется *вырожденным* с кратностью вырождения f .

Вернемся теперь к концепции измеримости величины F .

Условие (1.48) дает *необходимое и достаточное* условие измеримости величины F в заданном состоянии Ψ , которое должно быть одной из собственных функций оператора \hat{F} . Пока остается открытым вопрос о том, какое же случайное значение величины F дает ее *однократное* измерение в *произвольном* состоянии Ψ ? В квантовой теории постулируется *тождественность определенных значений величины F собственным значениям ее оператора*. Другими словами, даже если состояние Ψ не является собственной функцией \hat{F} при измерении величины F в этом состоянии, мы всякий раз будем получать одно из

собственных значений оператора \hat{F} . Мы вернемся позднее к вопросу о *вероятности* получения того или иного определенного значения F в произвольном состоянии Ψ .

1.8. Свойства собственных функций и собственных значений линейного эрмитова оператора

В данном разделе будут сформулированы общие свойства собственных функций и собственных значений линейного эрмитова оператора \hat{F} . Для упрощения его спектр будет предполагаться дискретным:

$$\hat{F}\Psi_n(\xi) = F_n\Psi_n(\xi).$$

1. Собственные значения вещественны. Очевидно, что в состоянии Ψ_n среднее значение величины F совпадает с определенным F_n . Как уже было доказано, в случае эрмитова оператора \hat{F} среднее значение величины F всегда вещественно. Отсюда следует и вещественность всех собственных значений.

2. Собственные функции линейного эрмитова оператора взаимно ортогональны. Рассмотрим два *различных* собственных значения: F_n и $F_{n'}$ ($n \neq n'$). Для них справедливы уравнения:

$$\hat{F}\Psi_n(\xi) = F_n\Psi_n(\xi); \quad \hat{F}^*\Psi_{n'}^*(\xi) = F_{n'}\Psi_{n'}^*(\xi) \quad (1.52)$$

(над $F_{n'}$ отсутствует знак комплексного сопряжения вследствие вещественности собственных значений). Умножим первое уравнение в (1.52) слева на $\Psi_{n'}^*(\xi)$, второе — на $\Psi_n(\xi)$, проинтегрируем по ξ и вычтем одно из другого:

$$\langle \Psi_{n'} | \hat{F} | \Psi_n \rangle - \langle \Psi_n | \hat{F} | \Psi_{n'} \rangle^* = \underbrace{(F_n - F_{n'})}_{\neq 0} \langle \Psi_{n'} | \Psi_n \rangle. \quad (1.53)$$

Матричные элементы в (1.53) равны друг другу вследствие *эрмитовости* \hat{F} (см. (1.42)). Поэтому

$$\langle \Psi_{n'} | \Psi_n \rangle = 0, \quad n' \neq n,$$

т. е. функции $\Psi_n(\xi)$ и $\Psi_{n'}(\xi)$ *ортогональны* в \mathbb{L}^2 . Поскольку при финитном движении волновые функции нормируемы на единицу (см. (1.8)), для собственных функций оператора с дискретным спектром можно сформулировать *условие ортонормировки*, включающее в себя и случай $n' = n$:

$$\boxed{\langle \Psi_{n'} | \Psi_n \rangle = \int \Psi_{n'}^*(\xi)\Psi_n(\xi) d\xi = \delta_{n'n}.} \quad (1.54)$$

Поскольку число собственных значений оператора обычно превышает единицу, к собственным значениям и собственным функциям в уравнении (1.49) добавляются нумерующие их индексы (в основном, в случае дискретного спектра) — *квантовые числа*. Они однозначно соответствуют собственным значениям. Во многих случаях, например, в соотношении (1.54), вместо значений F_n фигурируют лишь квантовые числа n, n' : $\delta_{F_{n'} F_n} \equiv \delta_{n' n}$.

Приведенное выше доказательство ортогональности неприменимо к собственным функциям $\Psi_{n\alpha}(\xi)$ ($\alpha = 1, 2, \dots, f$), соответствующим f -кратно вырожденному собственному значению F_n . Поэтому, вообще говоря, эти функции *не обязаны быть ортогональными друг другу*. Тем не менее и их можно ортогонализировать — построить f различных взаимно ортогональных и нормированных линейных комбинаций (процедура Шмидта, известная из курса линейной алгебры).

Таким образом, мы будем считать, что всякий линейный эрмитов оператор имеет ортонормированную систему собственных функций $\Psi_{n\alpha}(\xi)$: $\langle \Psi_{n\alpha} | \Psi_{n'\alpha'} \rangle = \delta_{nn'} \delta_{\alpha\alpha'}$.

3. Собственные функции эрмитова оператора образуют полную систему в пространстве \mathbb{L}^2 . Полнота означает разложимость любой функции $\Psi(\xi)$ из \mathbb{L}^2 в *обобщенный ряд Фурье* по собственным функциям оператора \hat{F} :

$$\Psi(\xi) = \sum_n c_n \Psi_n(\xi). \quad (1.55)$$

Если справедливо разложение (1.55), то формула для c_n получается из условия ортонормировки (1.54) (проверить самостоятельно!):

$$c_n = \langle \Psi_n | \Psi \rangle = \int \Psi_n^*(\xi) \Psi(\xi) d\xi. \quad (1.56)$$

Из курса линейной алгебры известно, что полная ортонормированная система элементов данного пространства называется его *базисом*. Поэтому система собственных функций линейного эрмитова оператора \hat{F} иногда называется *базисом* пространства \mathbb{L}^2 , порождаемым оператором \hat{F} .

Строгое доказательство полноты системы собственных функций эрмитова оператора (т. е. возможности однозначного представления *любой* функции $\Psi(\xi)$ из \mathbb{L}^2 в виде ряда (1.55)) дается в курсе функционального анализа. Математически условие полноты системы $\{\Psi_n(\xi)\}$ можно записать в двух видах. Во-первых, если справедливо разложение (1.55), то легко получить следующее условие (аналогичное условию замкнутости в теории рядов Фурье) для всякой функции $\Psi(\xi)$:

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_{n'n} c_{n'}^* c_n \underbrace{\langle \Psi_{n'} | \Psi_n \rangle}_{\delta_{n'n}} = \sum_n |c_n|^2. \quad (1.57)$$

Во-вторых, из соотношения (1.57) можно получить условие полноты системы функций $\Psi_n(\xi)$ и в следующем виде, не содержащем произвольной функции $\Psi(\xi)$:

$$\boxed{\sum_n \Psi_n(\xi) \Psi_n^*(\xi') = \delta(\xi - \xi').} \quad (1.58)$$

Для доказательства перепишем (1.57) с учетом формулы (1.56) для c_n :

$$\begin{aligned} \sum_n |c_n|^2 &= \sum_n c_n^* c_n = \sum_n \int \Psi_n(\xi) \Psi^*(\xi) d\xi \int \Psi_n^*(\xi') \Psi(\xi') d\xi' \\ &= \int \left\{ \int \Psi^*(\xi) \left[\sum_n \Psi_n(\xi) \Psi_n^*(\xi') \right] d\xi \right\} \Psi(\xi') d\xi' = \int \Psi^*(\xi') \Psi(\xi') d\xi'. \end{aligned} \quad (1.59)$$

Из последнего равенства в этом соотношении следует

$$\Psi^*(\xi') = \int \Psi^*(\xi) \left[\sum_n \Psi_n(\xi) \Psi_n^*(\xi') \right] d\xi,$$

что, в соответствии с основным свойством δ -функции, и дает условие полноты в форме (1.58). Можно также проверить и обратное утверждение (самостоятельно!): из условия (1.58) следует справедливость соотношения (1.57) для любой функции $\Psi(\xi)$ из \mathbb{L}^2 .

Возвращаясь к квантовой теории, покажем, что коэффициентам разложения в (1.55) можно придать важный *физический смысл*.

Если функция $\Psi(\xi)$ в левой части (1.55) нормирована на единицу, то из условия полноты (1.57) следует «условие нормировки» коэффициентов:

$$\boxed{\sum_n |c_n|^2 = 1.} \quad (1.60)$$

Оно полностью идентично соответствующему соотношению для коэффициентов разложения (1.22) по волнам де Бройля. Напомним, что в разделе «Средние значения координаты и импульса» величине $|c_{\mathbf{k}}|^2$ придавался смысл вероятности получения значения импульса $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ в состоянии $\Psi(\mathbf{r})$. Обобщим теперь данное утверждение на произвольную величину F : $|c_n|^2$ есть вероятность получения значения $F = F_n$ при

измерении F в состоянии $\Psi(\xi)$. Смысл этого утверждения становится совершенно понятным, если (учитывая полноту системы собственных функций оператора \hat{F}) представить среднее значение величины F в состоянии $\Psi(\mathbf{r})$ в виде:

$$\langle F \rangle = \langle \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle = \sum_n |c_n|^2 F_n. \quad (1.61)$$

Условие (1.60) соответствует условию нормировки в теории вероятностей, а (1.61) — определению математического ожидания дискретной случайной величины F . Так решается вопрос о вероятности получения того или иного определенного значения величины F при ее измерении в состоянии $\Psi(\xi)$.

1.9. Оператор с непрерывным спектром собственных значений

Переформулируем утверждения предыдущего раздела для оператора с *дискретным* спектром, на случай оператора с *непрерывным* спектром:

$$\hat{F}\Psi_F(\xi) = F\Psi_F(\xi).$$

Заметим, что роль квантовых чисел здесь играет величина F , принимающая непрерывный ряд значений. Иногда используется и другое обозначение собственных функций: $\Psi_F(\xi) \equiv \Psi(F, \xi)$.

Утверждение о вещественности собственных значений по-прежнему остается в силе. Соотношения же ортонормировки и полноты требуют уточнения. Действительно, как можно видеть на примере оператора \hat{p}_x (см. (1.51)), в случае $p'_x = p_x$ нормировочный интеграл в (1.54) расходится:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_{p_x}^*(x) \Psi_{p_x}(x) dx = |C|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dx \rightarrow \infty.$$

Физически причина данной расходимости заключается в том, что ситуация с бесконечными пределами интегрирования является в некоторой степени искусственной, поскольку реальное движение всегда происходит в конечной области пространства. С такой проблемой мы уже сталкивались при нормировке волн де Бройля. Для ее решения мы ограничили область движения частицы. Здесь же мы изложим другой способ, позволяющий обойти трудности с расходимостями при анализе волновых функций непрерывного спектра.

Поскольку собственные функции эрмитова оператора с непрерывным спектром ненормируемы стандартным образом (хотя и конечны

во всем пространстве), они уже не принадлежат гильбертову пространству \mathbb{L}^2 . Тем не менее, как показывается в функциональном анализе, они по-прежнему образуют базис этого пространства, то есть всякая нормируемая функция $\Psi(\xi)$ может быть представлена в виде «обобщенного интеграла Фурье», соответствующего замене суммирования в разложении (1.55) на интегрирование по всем возможным значениям F :

$$\boxed{\Psi(\xi) = \int c_F \Psi_F(\xi) dF.} \quad (1.62)$$

Соответственно математическая запись условия полноты системы функций $\Psi_F(\xi)$ получается из (1.57) заменой c_n на c_F и интегрированием по F :

$$\langle \Psi | \Psi \rangle \equiv \int \Psi^*(\xi) \Psi(\xi) d\xi = \int |c_F|^2 dF. \quad (1.63)$$

Если функция $\Psi(\xi)$ нормированная, то из (1.63) следует «условие нормировки» для коэффициентов c_F :

$$\boxed{\int |c_F|^2 dF = \int c_F^* c_F dF = 1.} \quad (1.64)$$

Обобщение нормировочного условия (1.54) на случай состояний непрерывного спектра можно получить, если переписать соотношение (1.63) (с учетом (1.64)) в виде (после изменения порядка интегрирования):

$$\underbrace{\int \Psi^*(\xi) \Psi(\xi) d\xi}_1 \stackrel{(1.62)}{=} \iint \left[\int \Psi_{F'}^*(\xi) \Psi_F(\xi) d\xi \right] c_{F'}^* c_F dF' dF = 1.$$

Отсюда видно, что для согласования с (1.64) необходимо, чтобы квадратная скобка в этом выражении являлась дельта-функцией $\delta(F' - F)$:

$$\boxed{\langle \Psi_{F'} | \Psi_F \rangle = \int \Psi_{F'}^*(\xi) \Psi_F(\xi) d\xi = \delta(F' - F).} \quad (1.65)$$

Полученное соотношение обобщает (1.54) на случай состояний непрерывного спектра и называется *нормировкой на дельта-функцию*: хотя интеграл от $|\Psi_F(\xi)|^2$ по F по-прежнему расходится, условие (1.65) позволяет подобрать независящий от ξ коэффициент в $\Psi_F(\xi)$ так, чтобы коэффициент при дельта-функции в (1.65) равнялся единице.

Существует и другое обоснование условия нормировки (1.65). Для непрерывно меняющейся величины физически бессмысленно говорить о ее *абсолютно точном* значении F — следует говорить о ее значении в интервале $(F, F + \Delta F)$, где $\Delta F \ll F$. Тогда вместо $\Psi_F(\xi)$ следует рассматривать *волновые пакеты*:

$$\Delta\Psi_F(\xi) = \int_{F-\Delta F}^{F+\Delta F} \Psi_F(\xi) dF.$$

Они *локализованы* в пространстве и могут нормироваться как и в случае финитного движения. П.А.М. Дирак показал, что в этом случае можно сохранить всю математику состояний дискретного спектра, если нормировать $\Psi_F(\xi)$ на δ -функцию. Для этого δ -функция и была введена.

С учетом (1.65) легко получить явный вид коэффициента c_F в разложении (1.62), умножая его на $\Psi_{F'}(\xi)$ и интегрируя по ξ :

$$c_F = \langle \Psi_F | \Psi \rangle = \int \Psi_F^*(\xi) \Psi(\xi) d\xi. \quad (1.66)$$

Здесь видна полная аналогия с формулой (1.56) для дискретного спектра.

Полностью аналогично выводу соотношения (1.58) для случая дискретного спектра (с заменой суммирования по n на интегрирование по F), для состояний непрерывного спектра условие полноты (1.63) также можно переписать в эквивалентном виде на языке функций $\Psi_F(\xi)$:

$$\int \Psi_F(\xi) \Psi_F^*(\xi') dF = \delta(\xi - \xi'). \quad (1.67)$$

В качестве иллюстрации покажем, как из (1.67) следует (1.63):

$$\begin{aligned} \int |c_F|^2 dF &= \int c_F^* c_F dF = \\ &= \iint \Psi^*(\xi) \Psi(\xi') \left[\int \Psi_F(\xi) \Psi_F^*(\xi') dF \right] d\xi d\xi' = \int \Psi(\xi) \Psi^*(\xi) d\xi. \end{aligned}$$

Подобно $|c_n|^2$, величине $|c_F|^2 dF$ следует придать смысл вероятности обнаружения величины F в интервале $[F, F + dF]$ при ее измерении в состоянии Ψ , т. е. $|c_F|^2$ есть *плотность вероятности распределения определенных значений F* в состоянии Ψ .

Таким образом, для формального перехода от дискретного спектра к непрерывному во всех соответствующих выражениях необходимо сделать следующие замены:

$$F_n \rightarrow F, \quad \sum_n (\dots) \rightarrow \int (\dots) dF, \quad \delta_{n'n} \rightarrow \delta(F' - F).$$

1.10. Совместная измеримость физических величин

Как известно, определенное значение величины F можно указать только для конкретного специально выбранного состояния (описываемого собственной функцией оператора \hat{F}). В квантовой теории совместная измеримость двух физических величин F и G подразумевает существование таких состояний квантовой системы, в которых как величина F , так и величина G имеют определенные значения. Данная проблема специфична только для микромира и принципиально отсутствует в макромире.

Математическое условие совместной измеримости двух величин состоит, естественно, в наличии у их операторов общих собственных функций, т. е. общего базиса:

$$\hat{F}\Psi_n(\xi) = F_n\Psi_n(\xi); \quad \hat{G}\Psi_n(\xi) = G_n\Psi_n(\xi). \quad (1.68)$$

Поэтому проблему совместной измеримости можно сформулировать как поиск универсального критерия, позволяющего установить наличие у операторов общих собственных функций без явного решения уравнений (1.68).

Критерий формулируется следующим образом: для того, чтобы линейные операторы \hat{F} и \hat{G} имели общие собственные функции, необходимо и достаточно, чтобы эти операторы коммутировали.

Для простоты будем предполагать спектр обоих операторов дискретным и невырожденным.

Докажем необходимость, т. е. установим коммутативность операторов с общим базисом. Возьмем произвольную ⁷ функцию $\Psi(\xi)$ и подействуем на нее коммутатором $[\hat{F}, \hat{G}]$, предварительно разложив ее по базису операторов \hat{F} и \hat{G} в соответствии с (1.55):

$$\begin{aligned} [\hat{F}, \hat{G}]\Psi(\xi) &\stackrel{(1.45)}{=} \sum_n c_n (\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})\Psi_n(\xi) \stackrel{(1.68)}{=} \\ &= \sum_n c_n (\hat{F}G_n - \hat{G}F_n)\Psi_n(\xi) \stackrel{(1.45)}{=} \sum_n c_n (G_n\hat{F} - F_n\hat{G})\Psi_n(\xi) \stackrel{(1.68)}{=} \\ &= \sum_n c_n \underbrace{(G_nF_n - F_nG_n)}_0 \Psi_n(\xi) \equiv 0 \end{aligned}$$

(собственные значения — это обычные числа, и поэтому их произведение коммутирует). Мы пришли к определению нулевого оператора, т. е. доказали необходимость критерия:

$$[\hat{F}, \hat{G}] = 0.$$

⁷ Из пересечения \mathbb{L}^2 -пространств операторов \hat{F} и \hat{G} .

Докажем *достаточность*, т. е. установим наличие *общих собственных функций* у коммутирующих операторов \hat{F} и \hat{G} . Переформулируем вопрос несколько иначе. Пусть $\Psi_n(\xi)$ — собственная функция оператора \hat{F} . Докажем, что она является собственной функцией и для коммутирующего с ним оператора \hat{G} :

$$\hat{F}\Psi_n(\xi) = F_n\Psi_n(\xi) \stackrel{?}{\implies} \hat{G}\Psi_n(\xi) = G_n\Psi_n(\xi).$$

Подействуем на функцию $\Psi_n(\xi)$ оператором $\hat{G}\hat{F}$. С одной стороны, по определению произведения операторов,

$$\hat{G}\hat{F}\Psi_n(\xi) = \hat{G}[\hat{F}\Psi_n(\xi)] = \hat{G}F_n\Psi_n(\xi) \stackrel{(1.45)}{=} F_n \underbrace{\hat{G}\Psi_n(\xi)}_{\Phi_n(\xi)} = F_n\Phi_n(\xi). \quad (1.69)$$

С другой в силу коммутативности \hat{F} и \hat{G} ,

$$\hat{G}\hat{F}\Psi_n(\xi) = \hat{F} \underbrace{\hat{G}\Psi_n(\xi)}_{\Phi_n(\xi)} = \hat{F}\Phi_n(\xi). \quad (1.70)$$

Сопоставляя (1.69) и (1.70), приходим к равенству:

$$\hat{F}\Phi_n(\xi) = F_n\Phi_n(\xi).$$

Это означает, что у оператора \hat{F} при невырожденном собственном значении F_n есть две собственные функции: $\Psi_n(\xi)$ и $\Phi_n(\xi) = \hat{G}\Psi_n(\xi)$. Но в таком случае эти функции в силу *линейности* операторов должны отличаться *только постоянным множителем*:

$$\hat{G}\Psi_n(\xi) = G_n\Psi_n(\xi),$$

т. е. функция $\Psi_n(\xi)$ является *общей собственной функцией* для *обоих операторов*. Достаточность доказана.

Данный критерий обобщается и на случай вырожденного спектра (см. [1] основной литературы).

Заметим, что доказанный критерий требует *только линейности* и справедлив даже для неэрмитовых операторов. Случай неэрмитова оператора возникает, в частности, при доказательстве теоремы Блоха в курсе «Физика твердого тела».

Как следствие, для совместной измеримости двух физических величин необходимо и достаточно, чтобы их операторы коммутировали.

Приведем примеры пар *совместно измеримых* величин: (x, p_y) , (z, L_z) , (p_x, L_x) , (L_z, \mathbf{L}^2) .

Примеры пар *совместно неизмеримых* величин: (x, p_x) , (x, L_y) , (p_x, L_y) , (L_x, L_y) . Обратим особое внимание на одноименные декартовы компоненты координаты и импульса: они совместно неизмеримы, т. е. в микромире отсутствует понятие классической траектории!

1.11. Соотношение неопределенностей

Рассмотрим две совместно неизмеримые величины F и G . Для них отсутствуют состояния, в которых они обе имели бы определенные значения. Это проявляется в том, что их измерение в любом *одном и том же* состоянии даст *хотя бы для одной* из этих величин ненулевой разброс определенных значений. Как известно, такой разброс характеризуется *среднеквадратичным отклонением*. Получим общее соотношение между среднеквадратичными отклонениями $\langle(\Delta F)^2\rangle$ и $\langle(\Delta G)^2\rangle$ в произвольном состоянии Ψ .

Рассмотрим вначале несколько пар совместно неизмеримых величин. Коммутаторы их операторов будут ненулевыми:

$$[x, \hat{p}_x] = i\hbar; \quad [x, \hat{L}_y] = i\hbar z; \quad [\hat{p}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{p}_z; \quad [\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z.$$

Структура всех этих коммутаторов одинакова:

$$[\hat{F}, \hat{G}] = i\hat{B}, \quad (1.71)$$

где \hat{B} — самосопряженный оператор (напомним, что коммутатор двух эрмитовых операторов всегда антиэрмитов — отсюда и мнимая единица в правой части (1.71)).

Выберем некоторое состояние Ψ и введем средние значения величин F и G в этом состоянии и вспомогательные эрмитовы операторы

$$\widehat{\Delta F} = \hat{F} - \langle F \rangle; \quad \widehat{\Delta G} = \hat{G} - \langle G \rangle.$$

Легко проверить, что они удовлетворяют тому же самому коммутационному соотношению (1.71), что и исходные операторы (среднее значение — обычное число и коммутирует с любым оператором):

$$[\widehat{\Delta F}, \widehat{\Delta G}] = i\hat{B}, \quad (1.72)$$

Используя ту же самую волновую функцию, построим функционал

$$f(\alpha) = \int \left| (\alpha \widehat{\Delta F} - i \widehat{\Delta G}) \Psi(\xi) \right|^2 d\xi.$$

При вещественном α он является положительно определенной квадратичной формой относительно α с вещественными коэффициентами. Запишем ее в явном виде (в дираковских обозначениях), используя самосопряженность операторов $\widehat{\Delta F}$ и $\widehat{\Delta G}$:

$$f(\alpha) = \left\langle (\alpha \widehat{\Delta F} - i \widehat{\Delta G}) \Psi \left| (\alpha \widehat{\Delta F} - i \widehat{\Delta G}) \Psi \right\rangle =$$

$$\begin{aligned}
&= \langle (\widehat{\Delta F})\Psi | (\widehat{\Delta F})\Psi \rangle \alpha^2 + \langle (\widehat{\Delta G})\Psi | (\widehat{\Delta G})\Psi \rangle - \\
&- i\alpha \langle (\widehat{\Delta G})\Psi | (\widehat{\Delta F})\Psi \rangle^* + i\alpha \langle (\widehat{\Delta F})\Psi | (\widehat{\Delta G})\Psi \rangle^* = \\
&= \langle \Psi | (\widehat{\Delta F})^2 | \Psi \rangle^* \alpha^2 - i \langle \Psi | [\widehat{\Delta F}, \widehat{\Delta G}] | \Psi \rangle \alpha + \langle \Psi | (\widehat{\Delta G})^2 | \Psi \rangle^* \stackrel{(1.72)}{=} \\
&= \underline{\langle (\Delta F)^2 \rangle \alpha^2 + \langle B \rangle \alpha + \langle (\Delta G)^2 \rangle} \geq 0.
\end{aligned}$$

Поскольку квадратичная форма знакопостоянна при отрицательном дискриминанте D , из условия положительной определенности $f(\alpha)$ следует, что

$$D = \langle B \rangle^2 - 4\langle (\Delta F)^2 \rangle \langle (\Delta G)^2 \rangle \leq 0,$$

или

$$\boxed{\langle (\Delta F)^2 \rangle \langle (\Delta G)^2 \rangle \geq \frac{1}{4} \langle B \rangle^2.} \quad (1.73)$$

Неравенство (1.73) выполняется в *произвольном* состоянии и поэтому решает поставленную задачу. Оно называется *соотношением неопределенностей*. Напомним, что оператор величины B определяется в соответствии с (1.71).

Раскроем смысл соотношения (1.73).

В случае *совместно неизмеримых* величин $\hat{B} \neq 0$, и правая часть (1.73) может обратиться в нуль лишь в *некоторых состояниях при определенных свойствах симметрии* (при этом, естественно, оба сомножителя в левой части не обязаны обращаться в нуль одновременно). А это означает *принципиальную невозможность выбора состояния с нулевым разбросом определенных значений как для F , так и для G* : при $\langle (\Delta F)^2 \rangle \rightarrow 0$ $\langle (\Delta G)^2 \rangle \rightarrow \infty$ и наоборот.

В качестве примера рассмотрим соотношение (1.73) применительно к координате и импульсу (соотношение Гейзенберга, полученное им в 1927 г.):

$$\boxed{\langle (\Delta x)^2 \rangle \langle (\Delta p_x)^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4}.} \quad (1.74)$$

Если подбирать состояние таким образом, чтобы свести к нулю неопределенность координаты, то, в соответствии с (1.74), неопределенность импульса неограниченно возрастет.

Состояния, в которых соотношение неопределенностей превращается в строгое равенство, называются *когерентными*.

Вернемся теперь к вопросу о траектории движения, понятие которой отсутствует в микромире. Рассмотрим, например, движение тела массой 1 кг со скоростью 1 м/с. Пусть приемлемой погрешностью в

определении скорости будет $0,001$ м/с. Оценим с помощью соотношения неопределенностей (1.74) неточность в значении величины координаты. Она оказывается порядка $5 \cdot 10^{-32}$ м, что на много порядков меньше размеров атомного ядра и совершенно несравнимо с величинами погрешностей при измерении координат в реальном эксперименте. Таким образом, в макром мире соотношение неопределенностей практически не сказывается (точнее — неопределенности пренебрежимо малы). Причиной является наличие малого параметра \hbar в правой части соотношения неопределенностей.

В случае совместно измеримых величин $\hat{B} = 0$ и правая часть (1.73) оказывается строго нулевой. А это означает возможность выбора состояния с нулевым разбросом определенных значений и для F , и для G .

1.12. Временное уравнение Шредингера

До сих пор мы не затрагивали вопросов о зависимости волновой функции от времени и о возможности определения квантовых состояний конкретной квантовой системы. Относительно общего вида уравнения для $\Psi(\xi, t)$ можно лишь утверждать, что оно должно быть линейным и однородным (на основании принципа суперпозиции) и выражать первую производную $\partial\Psi/\partial t$ волновой функции по времени через значение самой волновой функции в тот же момент времени t . Последнее обстоятельство обусловлено тем, что волновая функция $\Psi(\xi, t)$ полностью определяет состояние системы в момент времени t , а, следовательно, и производную $\partial\Psi/\partial t$ в этот момент времени (аналогично тому, как в классической механике задание обобщенных координат и скоростей ($q_i(t)$ и $\dot{q}_i(t)$) однозначно определяет и обобщенные ускорения $\ddot{q}_i(t)$). В наиболее общем виде уравнение, удовлетворяющее указанным условиям, можно записать следующим образом:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\xi, t) = \hat{H}\Psi(\xi, t), \quad (1.75)$$

где \hat{H} — некоторый подлежащий определению линейный оператор, имеющий размерность энергии (учитывая введенный для удобства множитель $i\hbar$ в левой части уравнения (1.75)).

Из требования сохранения нормировки волновой функции с течением времени можно установить также, что оператор \hat{H} должен быть самосопряженным (эрмитовским). Для этого умножим слева уравнение (1.75) на $\Psi^*(\xi, t)$, а уравнение, комплексно-сопряженное к (1.75):

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^*(\xi, t) = \hat{H}^*\Psi^*(\xi, t), \quad (1.76)$$

— на $\Psi(\xi, t)$. Вычтем теперь второе соотношение из первого, и полученное равенство проинтегрируем по всем возможным значениям ξ , вынося в левой части производную по времени за знак интеграла:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \Psi | \Psi \rangle = \left\{ \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle^* \right\}.$$

Для обращения левой части в этом соотношении в нуль (т. е. для сохранения нормировочного интеграла во времени) выражение в фигурных скобках в правой части также должно обратиться в нуль, что и означает самосопряженность оператора \hat{H} в соответствии с (1.42).

В общем случае произвольной квантовой системы явный вид линейного самосопряженного оператора \hat{H} (который может также параметрически зависеть от времени при воздействии на систему переменных внешних полей) должен быть постулирован. Наводящие соображения для такого постулирования дает пример свободной частицы с определенным импульсом, для которой вид оператора \hat{H} можно установить теоретически из следующих рассуждений. Подстановка волны де Бройля (1.4) в уравнение (1.75) приводит его к виду

$$E\Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t) = \hat{H}\Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t). \quad (1.77)$$

Поскольку для свободного электрона $E = \mathbf{p}^2/(2m)$, правая часть (1.77) после действия оператора \hat{H} на пространственную часть функции $\Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t)$ также должна превратиться в $\frac{\mathbf{p}^2}{2m}\Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t)$. Наиболее простой оператор \hat{H} , приводящий правую часть к такому виду, есть

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}.$$

Таким образом, уравнение (1.75) для волны де Бройля можно представить в виде:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t) = \hat{T} \Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t), \quad (1.78)$$

где \hat{T} есть оператор кинетической энергии электрона:

$$\hat{T} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2. \quad (1.79)$$

Как известно, в классической механике кинетическая энергия свободной частицы $T = \mathbf{p}^2/(2m)$ совпадает с е функцией Гамильтона \mathcal{H} :

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = T. \quad (1.80)$$

Поэтому оператор, действующий на $\Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t)$ в правой части (1.78), может быть получен из функции Гамильтона (1.80) заменой $\mathbf{p} \rightarrow \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$. Другими словами, в правой части (1.78) мы имеем *гамильтониан* \hat{H} (оператор Гамильтона) свободной частицы:

$$\hat{H} = \hat{T} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}. \quad (1.81)$$

Теперь становится понятной идея обобщения уравнения (1.78) на случай электрона во *внешнем силовом поле с потенциальной функцией* $V(\mathbf{r}, t)$. В этом случае классическая функция Гамильтона дается суммой кинетической энергии и потенциальной функции: $\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}, t)$. Заменяя в ней кинетическую энергию на оператор \hat{T} , получаем гамильтониан электрона во внешнем поле

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t). \quad (1.82)$$

Теперь можно предположить, что уравнение (1.75) с гамильтонианом (1.82), или (в развернутой записи) уравнение

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \right\} \Psi(\mathbf{r}, t)} \quad (1.83)$$

и является уравнением для волновой функции электрона во внешнем поле $V(\mathbf{r}, t)$. Уравнение (1.75) для волновой функции, в котором оператор \hat{H} является гамильтонианом квантовой системы, было предложено Э. Шредингером в 1926 г. и является основным уравнением квантовой механики. Оно называется *временным уравнением Шредингера* и в квантовой теории играет ту же роль, что и уравнения Ньютона в классической механике: зная состояние системы в начальный момент времени $t = t_0$ (т. е. начальное состояние $\Psi(\mathbf{r}, t_0)$), оно позволяет получить волновую функцию этого состояния в произвольный момент времени t .

На основании анализа структуры уравнения (1.83) можно сформулировать следующее правило для формального построения уравнения Шредингера квантовой системы, для которой классическая функция Гамильтона имеет известный вид $\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{r})$: в классическом соотношении $\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = E$ осуществляется замена

$$\boxed{\mathbf{p} \rightarrow \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}; \quad E = i\hbar \frac{\partial}{\partial t},} \quad (1.84)$$

а затем к обеим его частям справа добавляется функция $\Psi(\mathbf{r}, t)$.

Для важного случая системы N взаимодействующих частиц с парным взаимодействием $U(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, движущихся во внешнем силовом поле $V(\mathbf{r}, t)$, гамильтониан принимает вид:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \right) \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_i(\mathbf{r}_i, t) + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N U_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j). \quad (1.85)$$

Здесь m_i — масса i -й частицы, а $\nabla_i = \partial/\partial \mathbf{r}_i$ — оператор дифференцирования по радиус-вектору i -й частицы.

Самый общий вид временного уравнения Шредингера в конфигурационном пространстве

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\xi, t) = \hat{H}(\xi, t) \Psi(\xi, t)} \quad (1.86)$$

получается из классического соотношения $\mathcal{H}(p_\xi, \xi) = E$ по аналогии с (1.83) с помощью обобщенной замены

$$\boxed{p_\xi \rightarrow \hat{p}_\xi; \quad E = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}}, \quad (1.87)$$

где p_ξ — обобщенный импульс, соответствующий обобщенной координате ξ . *При этом необходимо обеспечить самосопряженность гамильтониана!* В частности, при наличии в функции Гамильтона произведений типа $x p_x$ для перехода к гамильтониану необходимо произвести нетривиальную замену

$$x p_x \rightarrow \frac{1}{2} \{x, \hat{p}_x\}.$$

Приведенные выше соображения о явном виде оператора \hat{H} в уравнении (1.75) для одной квантовой частицы во внешнем силовом поле, а также его обобщение для системы N взаимодействующих частиц, *не являются строгим выводом* уравнения Шредингера. В квантовой механике уравнение Шредингера *постулируется* подобно уравнению Ньютона в классической механике и уравнениям Максвелла в классической электродинамике.

Временное уравнение Шредингера является уравнением в частных производных *второго* порядка по координатам и *первого* порядка по времени. В отличие от волновых уравнений классической физики (электродинамики и акустики), уравнение Шредингера содержит *первую*

производную по времени с мнимым коэффициентом (этим коэффициентом оно отличается от уравнения диффузии):

$$i \frac{\partial}{\partial t} (\dots) = -\nabla^2 (\dots) \text{ вместо } \frac{\partial}{\partial t} (\dots) = +\nabla^2 (\dots),$$

что обеспечивает существование осциллирующих во времени решений уравнения Шредингера. В качестве *начального условия* следует взять значение волновой функции в начальный момент времени $\Psi(\xi, 0)$. *Граничные условия* определяются стандартными условиями (требованием конечности, однозначности и непрерывности).

1.13. Плотность потока вероятности

Согласно гипотезе М. Борна, квадрат модуля волновой функции дает плотности вероятности распределения частицы. Объемная же плотность $\rho_{\text{cl}}(\mathbf{r}, t)$ скалярной физической величины (массы, заряда, энергии и т.д.) подчиняется *уравнению непрерывности*

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{\text{cl}}(\mathbf{r}, t) + \text{div } \mathbf{j}_{\text{cl}}(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (1.88)$$

выражающему *закон сохранения* этой физической величины. Здесь $\mathbf{j}_{\text{cl}}(\mathbf{r}, t)$ — плотность ее потока.

Поскольку для плотности вероятности распределения микрочастицы в 3-мерном пространстве

$$\boxed{\rho(\mathbf{r}, t) = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2} \quad (1.89)$$

нормировочный интеграл не меняется с течением времени (вследствие *сохранения вещества в нерелятивистской механике*), для этой плотности тоже должно выполняться уравнение непрерывности (1.88). Требуется лишь *выразить плотность потока вероятности $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ через волновую функцию* подобно (1.89).

Для установления вида $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ запишем уравнение, комплексно-сопряженное уравнению Шредингера (1.83):

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^*(\mathbf{r}, t) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \right\} \Psi^*(\mathbf{r}, t). \quad (1.90)$$

Умножим теперь уравнение (1.83) на $\Psi^*(\mathbf{r}, t)$, а (1.90) — на $\Psi(\mathbf{r}, t)$ и вычтем из первого соотношения второе:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \{ \Psi^*(\mathbf{r}, t) \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) - \Psi(\mathbf{r}, t) \nabla^2 \Psi^*(\mathbf{r}, t) \}. \quad (1.91)$$

Левая часть (1.91) сводится к производной произведения функций, т. е. в соответствии с (1.89) к производной $\rho(\mathbf{r}, t)$ по времени. Правую часть (1.91) можно преобразовать по формулам векторного анализа:

$$\operatorname{div}(f \operatorname{grad} g) = \nabla(f \nabla g) = (\nabla f)(\nabla g) + f \nabla^2 g,$$

откуда

$$f \nabla^2 g = \operatorname{div}(f \nabla g) - (\nabla f)(\nabla g).$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \Psi^*(\mathbf{r}, t) \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) - \Psi(\mathbf{r}, t) \nabla^2 \Psi^*(\mathbf{r}, t) &= \\ &= \operatorname{div}\{\Psi^*(\mathbf{r}, t) \nabla \Psi(\mathbf{r}, t) - \Psi(\mathbf{r}, t) \nabla \Psi^*(\mathbf{r}, t)\}. \end{aligned} \quad (1.92)$$

Учитывая (1.89) и (1.92) и сопоставляя (1.88) и (1.91), получаем следующее выражение для плотности потока вероятности в состоянии с волновой функцией $\Psi(\mathbf{r}, t)$:

$$\boxed{\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{\hbar}{2mi} [\Psi^*(\mathbf{r}, t) \nabla \Psi(\mathbf{r}, t) - \Psi(\mathbf{r}, t) \nabla \Psi^*(\mathbf{r}, t)]}. \quad (1.93)$$

Напомним, что m — масса частицы. Обратим внимание, что $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0$ в случае вещественной волновой функции.

Стандартное условие непрерывности волновой функции необходимо для обеспечения конечности плотности потока вероятности.

Рассмотрим электрон в состоянии с волновой функцией $\Psi(\mathbf{r}, t)$. В соответствии с (1.89) пространственное распределение заряда в состоянии $\Psi(\mathbf{r}, t)$ есть

$$\rho_e(\mathbf{r}, t) = -e\rho(\mathbf{r}, t) = -e|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2. \quad (1.94)$$

Здесь $-e$ ($e > 0$) — заряд электрона. В классической механике распределение точечного заряда задается δ -функцией. В квантовой механике плотность заряда оказывается «размазанной» («облако» электрического заряда) вследствие отсутствия определенной траектории движения электрона. Аналогичным образом из (1.93) получаем выражение для плотности электрического тока, создаваемого электроном в состоянии $\Psi(\mathbf{r}, t)$:

$$\mathbf{j}_e(\mathbf{r}, t) = -\frac{e\hbar}{2mi} [\Psi^*(\mathbf{r}, t) \nabla \Psi(\mathbf{r}, t) - \Psi(\mathbf{r}, t) \nabla \Psi^*(\mathbf{r}, t)]. \quad (1.95)$$

В применении к волне де Бройля (1.4) плотность потока вероятности по формуле (1.93) имеет вид:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{j} = |C|^2 \frac{\mathbf{p}}{m}.$$

Поэтому волну де Бройля можно нормировать и на заданный вид плотности потока вероятности. В частности, при $C = 1$ плотность потока в плоской волне совпадает с классической скоростью движения частицы:

$$\mathbf{j} = \frac{\mathbf{p}}{m} = \mathbf{v}.$$

1.14. Стационарные состояния

В микромире особая роль отводится системам со стационарным гамильтонианом, т. е. не зависящим от времени явно ($\hat{H}(\xi, t) = \hat{H}(\xi)$), что соответствует, в частности, микрочастицам, движущимся в постоянных внешних полях. Для таких систем согласно известному методу разделения переменных можно получить решения временного уравнения Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\xi, t) = \hat{H}(\xi) \Psi(\xi, t) \quad (1.96)$$

с факторизованной зависимостью от времени и координат:

$$\Psi(\xi, t) = \Psi(\xi)T(t), \quad (1.97)$$

где функции $\Psi(\xi)$ и $T(t)$ подлежат определению.

Подстановка (1.97) в (1.96) приводит к двум уравнениям:

$$\frac{i\hbar}{T(t)} \frac{dT(t)}{dt} = \frac{\hat{H}(\xi)\Psi(\xi)}{\Psi(\xi)} = E, \quad (1.98)$$

где E — константа разделения. Для функции $T(t)$ получаем:

$$T(t) = T_0 \exp\left[-\frac{i}{\hbar} Et\right], \quad (1.99)$$

где T_0 — произвольный постоянный множитель. Константа разделения является собственным значением гамильтониана:

$$\boxed{\hat{H}(\xi)\Psi_E(\xi) = E\Psi_E(\xi)}. \quad (1.100)$$

Уравнение (1.100) называется *стационарным уравнением Шредингера*. Оно определяет состояния с определенными значениями величины, соответствующей гамильтониану. Ее размерность совпадает с размерностью энергии, поэтому E в уравнении (1.100) есть *определенное значение энергии*. По этой причине гамильтониан также называется *оператором полной энергии*.

Определение. Состояния с определенными значениями энергии называются стационарными.

Таким образом, если гамильтониан не зависит явно от времени, квантовая система может находиться в стационарных состояниях. Структура их волновых функций

$$\boxed{\Psi_E(\xi, t) = \Psi_E(\xi) \exp\left[-\frac{i}{\hbar} Et\right]}, \quad (1.101)$$

где E — определенное значение энергии, $\Psi_E(\xi)$ — функция, зависящая только от координат. Эти величины определяются из решения стационарного уравнения Шредингера (1.100). Граничные условия к нему определяются общими стандартными условиями для волновой функции. Множитель T_0 из выражения (1.99) можно считать включенным в (1.101), так как функция $\Psi_E(\xi)$ еще будет нормироваться.

В случае *инфинитного* движения энергетический спектр квантовой системы *непрерывен*. При решении стационарного уравнения Шредингера функция $\Psi_E(\xi)$ определяется по заданному E в соответствии с граничными условиями.

В случае *финитного* движения энергетический спектр квантовой системы *дискретен*, т. е. в системе имеются *энергетические уровни*. Они определяются так, чтобы для функций $\Psi_E(\xi)$ выполнялись соответствующие граничные условия, т. е.

$$\Psi_E(\xi)|_{\xi \rightarrow \infty} = 0 \quad (1.102)$$

для обеспечения конечности нормировочного интеграла.

Состояние с наименьшей энергией называется *основным*. Его общим свойством является *невыврожденность*. Все остальные состояния — *возбужденные*: ближайшее по энергии к основному — *первое возбужденное*, затем *второе* и т.д. (см. рис. 1.5). В зависимости от симметрии системы возбужденные состояния могут быть вырожденными.

Перечислим *общие свойства стационарных состояний*.

1. *Зависимость волновых функций стационарных состояний от времени определяется только значением энергии E и имеет вид $e^{-iEt/\hbar}$. По этой причине в волновых функциях стационарных состояний зависимость от времени, как правило, не указывается. Мнимая единица в показателе экспоненты появилась из-за мнимого коэффициента при первой производной по времени в уравнении Шредингера (1.96), поэтому его решение осциллирует во времени, несмотря на отсутствие второй производной по времени в (1.96).*

2-е возб.
1-е возб.
Осн. сост.
////

Рис. 1.5.

2. В стационарных состояниях плотность вероятности и плотность потока вероятности не зависят от времени. Действительно, выражения для них (1.89) и (1.93) не содержат операторов, действующих на t , а полные волновые функции входят в них в виде квадратичных комбинаций $|\Psi|^2$, поэтому вся зависимость от времени сокращается: $|e^{-iEt/\hbar}|^2 = 1$.

3. Если оператор физической величины не зависит явно от времени, то ее среднее значение в стационарном состоянии не зависит от времени. Доказательство очевидно, если воспользоваться формулой (1.29).

Перечисленные свойства делают стационарные состояния удобными для исследования квантовых систем с не зависящим от времени гамильтонианом.

Рассмотрим трехмерное движение частицы с массой m в постоянном силовом поле с потенциальной энергией $V(\mathbf{r})$. Стационарное уравнение Шредингера (1.100) в этом случае приобретает вид:

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_E(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \Psi_E(\mathbf{r}) = E \Psi_E(\mathbf{r}).} \quad (1.103)$$

По своей структуре оно идентично классическому уравнению для стоячих волн в среде с переменным показателем преломления.

1.15. Дифференцирование операторов по времени

Если ввести явным образом время t в определение (1.29) для среднего значения

$$\boxed{\langle F \rangle = \int \Psi^*(\xi, t) \hat{F}(t) \Psi(\xi, t) d\xi,} \quad (1.104)$$

то видно, что в общем случае среднее значение величины F зависит от времени, причем эта зависимость может быть обусловлена как тем, что квантовая система находится в нестационарном состоянии $\Psi(\xi, t)$, так и явной зависимостью от времени самого оператора физической величины F : $\hat{F} = \hat{F}(t)$, так что $\partial \hat{F} / \partial t \neq 0$ (правда, это случается крайне редко — лишь для некоторых характеристик системы, находящейся во внешнем переменном силовом поле). Хотя производную по времени от среднего значения величины F легко определить прямым дифференцированием соотношения (1.104), естественно попытаться получить более общий результат — построить оператор производной величины F по времени, то есть оператор $\frac{d\hat{F}}{dt}$, соответствующий величине $\frac{dF}{dt}$, который, в частности, позволит получить и производную от среднего значения величины F по общей формуле (1.104) для средних значений:

$$\boxed{\frac{d}{dt}\langle F \rangle \stackrel{\text{def}}{=} \left\langle \frac{dF}{dt} \right\rangle = \int \Psi^*(\xi, t) \frac{d\hat{F}}{dt} \Psi(\xi, t) d\xi.} \quad (1.105)$$

Вид искомого оператора легко получить дифференцированием выражения (1.104), выполняя дифференцирование под знаком интеграла и рассматривая подынтегральное выражение как произведение трех сомножителей:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\langle F \rangle &= \langle \partial_t \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{F} | \partial_t \Psi \rangle \stackrel{(1.86)}{=} \\ &= -\frac{1}{i\hbar} \langle \hat{H} \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} | \Psi \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi | \hat{F} | \hat{H} \Psi \rangle. \end{aligned} \quad (1.106)$$

Полная производная в этих вычислениях заменена частной, поскольку волновые функции и оператор \hat{F} зависят от времени только явно. Преобразуем теперь первое слагаемое в последней строке (1.106), учитывая самосопряженность гамильтониана:

$$\langle \hat{H} \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle = \langle \hat{H} \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle \stackrel{(1.12)}{=} \langle \hat{F} \Psi | \hat{H} \Psi \rangle^* \stackrel{(1.42)}{=} \langle \Psi | \hat{H} \hat{F} | \Psi \rangle.$$

В результате (1.106) принимает вид:

$$\frac{d}{dt}\langle F \rangle = \underbrace{\langle \Psi | \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} | \Psi \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi | [\hat{F}, \hat{H}] | \Psi \rangle}_{(1.105)} \langle \Psi | \frac{d\hat{F}}{dt} | \Psi \rangle.$$

Чтобы данное равенство, в соответствии с определением (1.105), выполнялось для произвольного состояния Ψ , должно выполняться операторное равенство:

$$\boxed{\frac{d\hat{F}}{dt} = \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [\hat{F}, \hat{H}].} \quad (1.107)$$

Выражение (1.107) решает поставленную задачу, т. е. дает определение *оператора производной по времени физической величины F* через частную производную оператора \hat{F} по времени и коммутатор оператора \hat{F} с гамильтонианом. Соотношение (1.107) можно понимать и как определение *производной по времени оператора \hat{F} физической величины F* , т. е. оператора $\frac{d\hat{F}}{dt}$, не забывая при этом об условности этого понятия: это не определение производной по времени абстрактного оператора (например, оператора импульса $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla$ как такового, т. е. для любой квантовой частицы), а производная по времени оператора

\hat{F} , относящегося к конкретной квантовой системе с гамильтонианом \hat{H} . Поэтому, например, для свободного электрона $\frac{d\hat{p}}{dt} = 0$, а для электрона во внешнем поле с потенциальной энергией $U(\mathbf{r})$ оператор производной импульса уже отличен от нуля: $\frac{d\hat{p}}{dt} = -\nabla U(\mathbf{r})$ (приведенные соотношения легко проверяются, вычисляя коммутатор в (1.107) с $\hat{F} = \hat{p}$).

По своей структуре соотношение (1.107) с $\frac{d\hat{F}}{dt} = \frac{d\hat{F}}{dt}$ аналогично соответствующему уравнению для производной по времени классической величины $\mathcal{F}(q_i, p_i, t)$ в механической системе с функцией Гамильтона $\mathcal{H}(q_i, p_i, t)$

$$\frac{d\mathcal{F}}{dt} = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial t} + \{\mathcal{F}, \mathcal{H}\},$$

где

$$\{\mathcal{F}, \mathcal{H}\} = \sum_i \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} - \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \right)$$

— скобка Пуассона, и получается из него при помощи формальных замен:

$$\mathcal{F} \rightarrow \hat{F}; \quad \mathcal{H} \rightarrow \hat{H}; \quad \{\dots, \dots\} \rightarrow \frac{1}{i\hbar} [\dots, \dots]. \quad (1.108)$$

По аналогии второе слагаемое в правой части (1.107) называется *квантовой скобкой Пуассона*.

С помощью (1.107) можно получить следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (\mu \hat{F}) &= \mu \frac{d\hat{F}}{dt}, \quad \mu = \text{const}; & \frac{d}{dt} (\hat{F} + \hat{G}) &= \frac{d\hat{F}}{dt} + \frac{d\hat{G}}{dt}; \\ \frac{d}{dt} (\hat{F}\hat{G}) &= \frac{d\hat{F}}{dt} \hat{G} + \hat{F} \frac{d\hat{G}}{dt}, \end{aligned}$$

аналогичные соответствующим формулам математического анализа для дифференцирования функций (следует лишь *соблюдать порядок следования сомножителей в произведениях операторов*).

1.16. Интегралы состояния

Определение. *Интегралом состояния квантовой системы (или сохраняющейся величиной) называется физическая величина, среднее значение которой в любом состоянии рассматриваемой квантовой системы не зависит от времени.*

В соответствии с формулой (1.105) критерием сохранения величины F является обращение в нуль оператора ее производной по времени $\frac{d\hat{F}}{dt}$, или, согласно уравнению (1.107), выполнение условия

$$\boxed{\frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [\hat{F}, \hat{H}] = 0.} \quad (1.109)$$

Можно также сказать, что величина F сохраняется, если оператор ее производной $\frac{d\hat{F}}{dt}$ равен нулю.

С точностью до замен (1.108) условие (1.109) аналогично соответствующему условию сохранения величины $\mathcal{F}(q_i, p_i, t)$ в классической механике (где она называется интегралом движения механической системы). В механике скобка Пуассона, построенная из классических интегралов движения \mathcal{F} и \mathcal{G} , сама является интегралом движения. На основании критерия (1.109) можно показать, что и в квантовой механике величина, соответствующая коммутатору операторов двух сохраняющихся величин, также является интегралом состояния.

В наиболее важном случае, когда оператор \hat{F} не зависит от времени (т. е. его частная производная по времени равна нулю), величина F , согласно (1.109), сохраняется *только в случае коммутативности \hat{F} с гамильтонианом*. Таким образом, наличие интегралов состояния полностью определяется типом физического взаимодействия в квантовой системе, т. е. видом гамильтониана \hat{H} , а точнее — его пространственно-временной симметрией.

Рассмотрим типичные примеры интегралов состояния, существование которых доказывается непосредственной проверкой соотношения (1.109).

Полная энергия. *Если гамильтониан не зависит от времени, то полная энергия является интегралом состояния.* Подчеркнем, что при этом сохраняется среднее значение энергии в *любых* квантовых состояниях, а не только в стационарных.

Импульс. *В отсутствие внешних силовых полей полный импульс квантовой системы сохраняется.* При наличии внешнего поля сохраняется проекция импульса на то направление, в котором не действуют силы.

Проекция орбитального момента. *В аксиально-симметричных силовых полях проекция орбитального момента на ось симметрии сохраняется.*

Квадрат орбитального момента. *В сферически-симметричных (центральных) силовых полях квадрат орбитального момента сохраняется.* В классической механике в этом случае вместо L_z и L^2 интегралом движения является *вектор* орбитального момента \mathbf{L} (и, естественно, все его декартовы компоненты). В квантовой механике его *декартовы компоненты неизмеримы совместно*, зато совместно изме-

римыми будут *квадрат орбитального момента вместе с любой декартовой компонентой*.

Рассмотренные законы сохранения имеют классические аналоги. Как и в классической механике, их существование для замкнутой (не подверженной внешним воздействиям) квантовой системы есть следствие однородности времени (энергия), а также однородности и изотропии пространства (импульс и орбитальный момент).

Оператор инверсии. Четность состояний

Определение: Операция пространственной инверсии (отражения) состоит в замене $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$. Соответствующий оператор обозначается \hat{I} и определяется следующим образом:

$$\boxed{\hat{I}\Psi(\mathbf{r}) \stackrel{\text{def}}{=} \Psi(-\mathbf{r})}. \quad (1.110)$$

В трехмерном пространстве операция инверсии приводит к замене правой системы декартовых координат на левую. В двумерном случае после отражения $(x, y) \rightarrow (-x, -y)$ новая система координат с помощью поворота на 180° превращается в исходную, так что такое преобразование нельзя считать инверсией. В трехмерном же случае после отражения трех осей изменяется *ориентация* системы координат: правая система превращается в левую и наоборот. При этом исходная и новая системы координат не сводятся друг к другу с помощью поворотов. Именно такое преобразование является инверсией.

Приведем явный вид преобразования инверсии в трехмерном пространстве в наиболее важных системах координат:

декартовы координаты: $x \rightarrow -x, \quad y \rightarrow -y, \quad z \rightarrow -z;$

сферические координаты: $r \rightarrow r, \quad \theta \rightarrow \pi - \theta, \quad \varphi \rightarrow \pi + \varphi.$

Найдем собственные значения и собственные функции оператора инверсии. В соответствии с (1.110) и из определения единичного оператора следует, что $\hat{I}^2 = 1$. Поэтому оператор \hat{I}^2 имеет лишь единственное собственное значение, равное единице. Спектр оператора \hat{I} , очевидно, будет состоять из двух собственных значений, равных ± 1 :

$$\hat{I}\Psi_{\pm}(\mathbf{r}) = \pm\Psi_{\pm}(\mathbf{r}). \quad (1.111)$$

Таким образом, *собственными функциями оператора инверсии являются любые четные и нечетные функции, удовлетворяющие стандартным условиям*.

Физическая характеристика системы, соответствующая оператору инверсии, называется *четностью* и обозначается буквой P . Она не имеет классического аналога и свойственна лишь квантовому описанию

явлений в микромире. В отличие от известных прежде характеристик квантовой системы, *четность не аддитивна, а мультипликативна*, т. е. в состояниях с определенной четностью четность составной системы равняется *произведению* четностей составляющих ее частей. Состояния с четностью $+1$ называются *четными*, а с четностью -1 — *нечетными*.

Общий случай сохранения четности рассмотрен в [3] основной литературы (ч. 1, гл. 5). В частности, четность сохраняется при движении частицы в центральном поле.

Полные наборы интегралов состояния

Познакомившись с основными положениями квантовой механики, можно более детально рассмотреть вопрос об иерархии возможных состояний квантовой системы. Мы будем рассматривать наиболее важный случай, когда гамильтониан не зависит от времени и следовательно существуют *стационарные* состояния системы, в которых энергия сохраняется, а вся временная зависимость волновой функции описывается простым экспоненциальным множителем (см. выражение (1.101)). Это один из возможных типов квантовых состояний системы. Конечно, можно приготовить систему в момент времени $t_0 = 0$ и в произвольной суперпозиции стационарных состояний с различными энергиями, но теперь уже при $t > 0$ система будет находиться в *нестационарном* состоянии, ее волновая функция будет сложным образом зависеть от времени, и каждое измерение энергии будет давать лишь одно из собственных значений гамильтониана. Ясно, что в нестационарных состояниях система описывается менее полным образом, чем в стационарных (теряется информация об одной из возможных характеристик системы — энергии), хотя формально такие состояния наравне со стационарными входят в полную совокупность возможных квантовых состояний системы (образующих гильбертово пространство функций). Эта ситуация кардинально отлична от классической механики, в которой любое механическое состояние системы в любой момент времени описывается с одинаковой степенью полноты заданием обобщенных координат и импульсов. Поэтому возникает вопрос, какие состояния квантовой системы можно считать описанными наиболее полным образом (или, по-другому, в каких состояниях должна находиться система, чтобы путем измерений можно было получить наиболее детальную информацию о физических характеристиках системы, допускаемую квантовой механикой)? Ответ на этот вопрос дают теоремы о существовании интегралов состояния и об условиях совместной измеримости нескольких физических величин: максимально полно описанное квантовое состояние

характеризуется максимальным числом *независимых совместно измеримых* интегралов состояния рассматриваемой квантовой системы (эта совокупность интегралов состояния называется *полным набором*). Поскольку не все интегралы состояния данной квантовой системы одновременно измеримы (т. е. соответствующие операторы коммутируют), полные наборы могут быть выбраны по-разному. В качестве примера укажем, что для свободной частицы полный набор сохраняющихся величин может включать как импульс \mathbf{p} , так и E , L_z и L^2 . Как видно, в обоих случаях максимально полно описанные квантовые состояния характеризуются тремя независимыми сохраняющимися физическими характеристиками, число которых равно числу степеней свободы частицы.

Поскольку общая система собственных функций эрмитовых операторов, соответствующих полному набору интегралов состояния, образует базис гильбертова пространства, можно сказать, что волновая функция любого квантового состояния является либо одним из элементов этого базиса (тогда это состояние описывается наиболее полным образом), либо может быть представлена в виде линейной суперпозиции волновых функций указанного базисного набора полным образом описанных состояний (тогда это состояние описано менее информативно, чем это в принципе допускается квантовой механикой). В более общей формулировке квантовой механики состояния, описываемые (любой) волновой функцией, называются «чистыми». Оказывается, квантовая система может находиться и в состояниях (называемых «смешанными»), которым нельзя приписать определенную волновую функцию, а можно указать лишь *вероятности* нахождения системы в различных чистых состояниях. С этими вопросами читатель познакомится в курсе квантовой статистической физики.

Глава 2.

Простейшие задачи квантовой механики

В данной главе рассматриваются простейшие стационарные задачи квантовой механики, допускающие точное аналитическое решение.

2.1. Одномерное движение

Стационарное уравнение Шредингера для одномерного движения частицы с массой m в поле $V(x)$ выглядит следующим образом:

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi_E(x) + V(x)\Psi_E(x) = E\Psi_E(x).} \quad (2.1)$$

Граничные условия к нему определяются характером движения, постановкой задачи и стандартными условиями.

В случае *инфинитного* движения энергетический спектр непрерывен, так что граничные условия, т. е. $\Psi_E(\pm\infty)$, выбираются конечными, однозначными, непрерывными и учитывающими постановку задачи (например, о прохождении микрочастиц через потенциальный барьер).

В случае *финитного* движения граничные условия берутся нулевыми

$$\boxed{\Psi_E(\pm\infty) = 0,} \quad (2.2)$$

чтобы обеспечить конечное значение нормировочного интеграла. В данном разделе мы будем рассматривать только финитное движение.

Сформулируем общие свойства одномерного финитного движения.

1. *Энергетические уровни не вырождены.* Для доказательства предположим противное, и пусть Ψ_1 и Ψ_2 — две различные (*линейно независимые*) собственные функции, соответствующие одному и тому же значению энергии. Поскольку обе они удовлетворяют одному и тому же уравнению (2.1), то имеем:

$$\frac{\Psi_1''}{\Psi_1} = \frac{2m}{\hbar^2} [V(x) - E] = \frac{\Psi_2''}{\Psi_2},$$

или $\Psi_1''\Psi_2 - \Psi_1\Psi_2'' = 0$ (штрих означает дифференцирование по x). Интегрируя это соотношение, находим:

$$\Psi_1'\Psi_2 - \Psi_1\Psi_2' = \text{const.} \quad (2.3)$$

Поскольку в соответствии с (2.2) $\Psi_1(\pm\infty) = \Psi_2(\pm\infty) = 0$, то константа в (2.3) должна тоже быть равной нулю, так что $\Psi_1'/\Psi_1 = \Psi_2'/\Psi_2$. Интегрируя еще раз, получим $\Psi_1 = \text{const} \cdot \Psi_2$, т. е. *линейную зависимость* функций Ψ_1 и Ψ_2 . А это противоречит исходному предположению, т. е. Ψ_1 и Ψ_2 задают *одно и то же* состояние.

2. *Волновые функции стационарных состояний вещественны.* Для координатных частей волновых функций всегда можно выбрать постоянный фазовый множитель так, чтобы их мнимые части обратились в нуль. Доказательство данного утверждения также проводится от противного. Предположим, что функция $\Psi_E(x)$ остается комплексной при любом выборе нормировочной константы. Тогда, вследствие вещественности $V(x)$ и E , ее вещественная и мнимая части тоже будут *линейно независимыми* собственными функциями, соответствующими *одному и тому же* значению энергии E . Но это означает *вырождение* энергетического уровня E , что *противоречит* ранее доказанному утверждению. На основании (1.93) можно заключить, что *при одномерном движении в связанных стационарных состояниях токи отсутствуют.*

3. *Выполняется осцилляционная теорема.* Если основное состояние нумеровать нулем, первое возбужденное — единицей и т.д., то внутри области движения частицы (за исключением границ) ее координатная волновая функция, соответствующая n -му возбужденному состоянию, обратится в нуль ровно n раз. Данное нетривиальное свойство доказывается в курсе функционального анализа.

4. *При симметричной (относительно $x = 0$) потенциальной энергии, $V(x) = V(-x)$, все волновые функции стационарных состояний являются либо четными ($\Psi_E(-x) = \Psi_E(x)$), либо нечетными ($\Psi_E(-x) = -\Psi_E(x)$).* Действительно, в силу симметрии гамильтониана, если $\Psi_E(x)$ есть решение, то таковым является и $\Psi_E(-x)$, а вследствие невырожденности спектра они могут отличаться лишь на численный фактор: $\Psi_E(-x) = c\Psi_E(x)$. Меняя в этом соотношении еще раз знак x у $\Psi_E(x)$ ($\Psi_E(x) = c\Psi_E(-x)$), получаем $c^2 = 1$, откуда $c = \pm 1$, что и доказывает сделанное утверждение.

К таким же *одномерным* уравнениям (2.1) приводится, очевидно, задача о *трехмерном* движении в поле с потенциальной энергией $V(x, y, z) = V_1(x) + V_2(y) + V_3(z)$, разбивающейся на сумму функций, каждая из которых зависит только от одной из координат.

Задачи о частице в прямоугольной потенциальной яме (пример *финитного* движения) и о прохождении частиц через потенциальный барьер (пример *инфинитного* движения), имеющие точное аналитическое решение, разобраны в практическом курсе [3], ч. 2.

2.2. Линейный гармонический осциллятор

Рассмотрим одномерную потенциальную яму

$$V(x) = \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \quad (2.4)$$

с параметром ¹ ω (рис. 2.1). Такой потенциал называется *осцилляторным*. Примерами классических осцилляторов являются пружинный, математический и физический маятники, совершающие малые колебания. Движение частиц в таком потенциале всегда *финитное*. В классической механике частица с массой m в поле (2.4) совершает *гармонические колебания*:

$$x(t) = A \cos(\omega t + \alpha),$$

где ω — циклическая частота, A — амплитуда, α — начальная фаза. В квантовой механике линейными гармоническими осцилляторами моделируются колебания ионов в узлах кристаллической решетки, а также колебательные степени свободы в многоатомных молекулах при достаточно малых амплитудах колебаний (т. е. когда межатомный потенциал можно считать квадратичным). Отметим важность модели одномерного линейного гармонического осциллятора для построения формализма вторичного квантования и квантовой теории поля.

Гамильтониан одномерного квантового осциллятора с потенциалом (2.4)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2$$

инвариантен относительно отражения $x \rightarrow -x$, поэтому, помимо полной энергии, интегралом состояния будет также и четность. Для нахождения дискретных значений энергии $E \geq 0$ и волновых функций стационарных состояний осциллятора необходимо решить стационарное уравнение Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \Psi(x) = E \Psi(x) \quad (2.5)$$

с граничными условиями

$$\Psi(\pm\infty) = 0 \quad (2.6)$$

вследствие финитного характера движения.

¹ Точнее, параметром является коэффициент упругости k : $V(x) = \frac{1}{2} kx^2$; циклическая частота $\omega = \sqrt{k/m}$, где m — масса частицы, вводится для удобства.

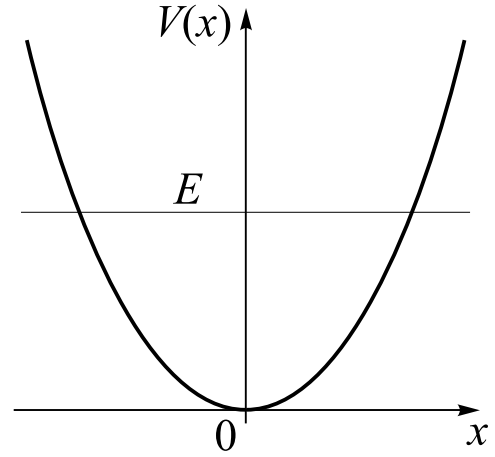


Рис. 2.1.

Прежде всего перейдем в (2.5) к безразмерной координате $\xi = x/x_0$ (константа x_0 с размерностью длины будет определена ниже; это «естественная» единица длины для осциллятора, позволяющая существенно упростить все математические выкладки):

$$\frac{d^2\Phi}{d\xi^2} - \underbrace{\left(\frac{m\omega x_0^2}{\hbar}\right)^2}_1 \xi^2 \Phi(\xi) + \frac{2mx_0^2}{\hbar^2} E \Phi(\xi) = 0,$$

где $\Phi(\xi) = \Psi(x)$. Константу x_0 определим, потребовав обращения в единицу безразмерного множителя перед ξ^2 . Постоянный коэффициент перед $\Phi(\xi)$ тоже будет безразмерен. Обозначим его λ . Таким образом, в безразмерных переменных

$$\Phi(\xi) = \Psi(x); \quad \xi = \frac{x}{x_0}; \quad x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}; \quad \lambda = \frac{2mx_0^2}{\hbar^2} E = \frac{2E}{\hbar\omega} \quad (2.7)$$

краевая задача (2.5), (2.6) принимает вид:

$$\frac{d^2\Phi}{d\xi^2} + (\lambda - \xi^2) \Phi(\xi) = 0, \quad (2.8)$$

$$\Phi(\pm\infty) = 0. \quad (2.9)$$

Неизвестными в ней являются λ и $\Phi(\xi)$, связанные с исходными неизвестными E и $\Psi(x)$ соотношениями (2.7). Решение задачи всегда будет удовлетворять стандартному условию непрерывности вследствие непрерывности коэффициентов уравнения (2.8).

Решение будем искать с помощью разложения $\Phi(\xi)$ в ряд по степеням ξ . Для этого вначале найдем асимптотический вид $\Phi(\xi)$ в окрестностях особых точек уравнения (2.8). Таковыми являются $\xi = \pm\infty$, при которых коэффициент при $\Phi(\xi)$ обращается в бесконечность.

При заданном λ безразмерную координату ξ всегда можно выбрать настолько большой, что

$$|\xi| \gg \max(\sqrt{\lambda}, 1), \quad (2.10)$$

и вместо *точного уравнения* (2.8) решать *приближенное*:

$$\frac{d^2\Phi}{d\xi^2} - \xi^2 \Phi(\xi) = 0. \quad (2.11)$$

Приближенное решение (2.11) при условии (2.10) имеет вид:

$$\Phi(\xi) \sim e^{\mp \xi^2/2}. \quad (2.12)$$

Вследствие *граничного условия* (2.9) из (2.12) необходимо выбрать только *затухающее* решение, т. е. искать $\Phi(\xi)$ в виде:

$$\Phi(\xi) = \underbrace{v(\xi)}_{?} e^{-\xi^2/2} \quad (2.13)$$

с неизвестной функцией $v(\xi)$. Подстановка (2.13) в (2.8) приводит к следующему уравнению для $v(\xi)$, уже *не содержащему особых точек* (коэффициент при $v(\xi)$ конечен):

$$v''(\xi) - 2\xi v'(\xi) + (\lambda - 1)v(\xi) = 0. \quad (2.14)$$

Граничные условия для $v(\xi)$ формулируются, исходя из (2.9) и (2.13):

$$v(\xi) e^{-\xi^2/2} \Big|_{\xi \rightarrow \pm\infty} = 0. \quad (2.15)$$

Представим неизвестную функцию $v(\xi)$ в виде ряда Тейлора по степеням ξ с неизвестными коэффициентами:

$$v(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} \underbrace{a_k}_{?} \xi^k. \quad (2.16)$$

После подстановки (2.16) уравнение (2.14) принимает вид:

$$\sum_{k=0}^{\infty} \{(k+2)(k+1)a_{k+2} - [2k - (\lambda - 1)]a_k\} \xi^k = 0. \quad (2.17)$$

При приведении подобных слагаемых (с одинаковой степенью ξ) в первой сумме левой части (2.17) мы сделали замену индекса суммирования $k \rightarrow k + 2$.

Уравнение (2.17) эквивалентно уравнению (2.14). Чтобы (2.17) выполнялось *тождественно при любых значениях ξ* , коэффициенты при *всех* степенях ξ должны обратиться в нуль, откуда получаем следующее рекуррентное соотношение для коэффициентов a_k :

$$a_{k+2} = \frac{2k - (\lambda - 1)}{(k+2)(k+1)} a_k. \quad (2.18)$$

Исследуем ряд (2.13) при условии (2.10). Рассмотрим его далекие слагаемые ($k \gg 1$). На основании (2.18) имеем:

$$\frac{a_{k+2}}{a_k} \Big|_{k \gg 1} \simeq \frac{2}{k}.$$

Но такому же соотношению удовлетворяют коэффициенты разложения функции e^{ξ^2} :

$$e^{\xi^2} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\xi^{2m}}{m!} = \sum_{k=0,2,\dots} \underbrace{\frac{1}{(k/2)!}}_{a_k} \xi^k.$$

Действительно,

$$\frac{a_{k+2}}{a_k} = \frac{[k/2]!}{[(k+2)/2]!} = \frac{[k/2]!}{[1+k/2]!} = \frac{2}{k+2} \stackrel{k \gg 1}{\approx} \frac{2}{k}.$$

Итак, ряд (2.16) для $v(\xi)$ имеет асимптотику e^{ξ^2} и функция $\Phi(\xi)$ в (2.13) не удовлетворяет граничному условию (2.15), а именно, она *растет на бесконечности* как $e^{\xi^2/2}$, что противоречит стандартному условию конечности. Тем не менее, все же можно обеспечить выполнение условия (2.15), поскольку рекуррентное соотношение (2.18) содержит пока произвольный параметр λ . Его можно подобрать так, чтобы ряд (2.16) *содержал конечное число слагаемых*, т. е. стал полиномом. Действительно, выбрав λ *положительным нечетным*

$$\lambda = \lambda_n = 2n + 1, \quad n = 0, 1, \dots, \quad (2.19)$$

в соответствии с (2.18) получим:

$$a_{n+2} = \frac{2n - [(2n+1) - 1]}{(n+1)(n+2)} a_n = 0 = a_{n+4} = a_{n+6} = \dots \quad \text{при } a_n \neq 0.$$

При этом условии ряд (2.16), превратившись в полином конечной степени n , обеспечит выполнение условия (2.15).

Выясним смысл найденных значений λ . Этот безразмерный параметр связан с энергией соотношением (2.7), поэтому с помощью (2.19) находим значения энергий стационарных состояний осциллятора:

$$\boxed{E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, \dots} \quad (2.20)$$

Таким образом, энергия осциллятора *квантуется* вследствие финитного характера движения. Число энергетических уровней бесконечно. Уровни расположены *эквидистантно* на расстоянии $\hbar\omega$ друг от друга (рис. 2.2а).

Ненормированные волновые функции стационарных состояний (точнее — их множители $v(\xi)$) можно получить по рекуррентной формуле (2.18). Положив $a_0 = 1, a_1 = 0$, мы получаем коэффициенты всех *четных* полиномов; положив $a_0 = 0, a_1 = 1$, мы получаем все *нечетные*

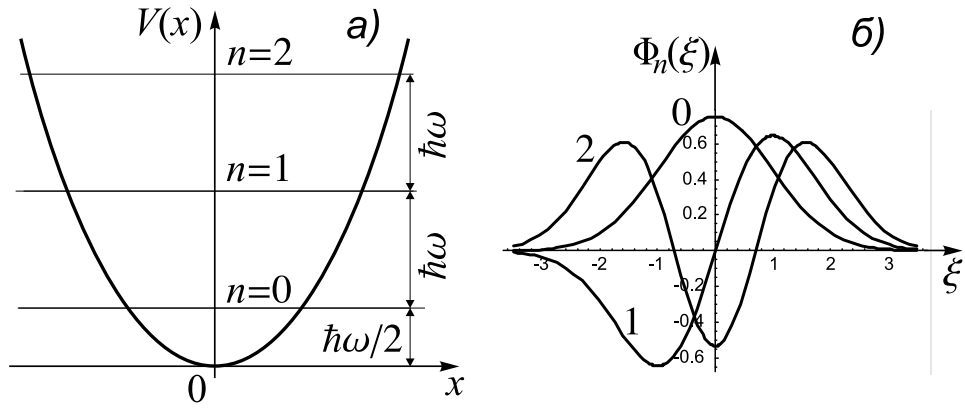


Рис. 2.2.

полиномы. Таким образом, *четность* стационарных состояний определяется энергией (или, что то же самое, значением *квантового числа осциллятора* n):

$$\Psi_n(-x) = (-1)^n \Psi_n(x), \quad \text{т. е. } P_n = (-1)^n. \quad (2.21)$$

Полагая $a_1 = 0$ (в первом случае) и $a_0 = 0$ (во втором случае), мы обеспечиваем требование сохранения четности.

Для нахождения явного вида волновых функций учтем, что при условии (2.19) уравнение (2.14) является уравнением для полиномов Чебышева – Эрмита (см. приложение В). Приведем здесь окончательный вид нормированных волновых функций стационарных состояний осциллятора:

$$\Psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n! x_0 \sqrt{\pi}}} H_n(x/x_0) e^{-x^2/(2x_0^2)}. \quad (2.22)$$

Вычисление нормировочного множителя можно найти, например, в [1] из списка дополнительной литературы.

Нетрудно убедиться, что для энергий стационарных состояний осциллятора (2.20) и соответствующих им волновых функций (2.22) выполняются все свойства одномерного финитного движения. Графики некоторых волновых функций $\Psi_n(x)$ представлены на рис. 2.2б (цифры у кривых показывают значения n).

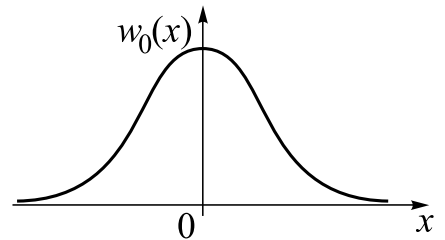


Рис. 2.3.

Основное состояние осциллятора имеет ненулевую энергию $E_0 = \hbar\omega/2$ (которая отсчитывается от «дна» потенциальной ямы). Это так называемая *энергия нулевых колебаний*. Наличие нулевых колебаний не

противоречит *принципу неопределенностей*, не позволяющему частице опуститься на «дно». Существование таких колебаний экспериментально подтверждается, например, при исследовании рассеяния электронов на ионах кристаллической решетки при температурах вблизи абсолютного нуля. Основному состоянию соответствует волновая функция

$$\Psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{x_0\sqrt{\pi}}} \exp\left(-\frac{x^2}{2x_0^2}\right).$$

Поскольку при удалении от положения равновесия потенциальная энергия монотонно возрастает непрерывным образом, волновые функции будут ненулевыми и в классически недоступной области, хотя они и быстро (экспоненциальным образом) затухают с увеличением $|x|$. График плотности вероятности в основном состоянии дается в качестве примера на рис. 2.3. Он представляет собой гауссову кривую.

2.3. Одномерное движение в однородном поле

Рассмотрим одномерное движение частицы с массой m под действием постоянной силы F . Потенциальная энергия частицы в этом случае имеет вид

$$V(x) = -Fx. \quad (2.23)$$

Определим энергии и волновые функции стационарных состояний частицы в поле (2.23).

Стационарное уравнение Шредингера для такого движения имеет вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} - Fx\Psi(x) = E\Psi(x). \quad (2.24)$$

Классическое движение частицы в потенциале (2.23) ограничено только *слева* точкой поворота $a = -E/F$ (рис. 2.4). Поэтому движение инфинитно в одну сторону ($x \rightarrow +\infty$), а энергетический спектр непрерывный и невырожденный. Граничные условия, налагаемые на $\Psi(x)$:

$$\Psi(-\infty) = 0; \quad \Psi(+\infty) \text{ ограничено.}$$

Заменой переменных $\xi = \left(\frac{2mF}{\hbar^2}\right)^{1/3} \left(x + \frac{E}{F}\right)$ при заданном E уравнение (2.24) приводится к уравнению Эйри

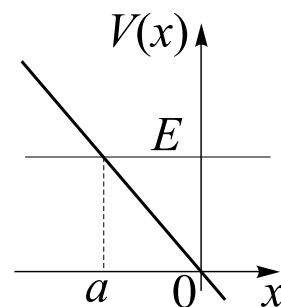


Рис. 2.4.

$$\Phi''(\xi) + \xi\Phi(\xi) = 0 \quad (2.25)$$

с граничными условиями

$$\Phi(-\infty) = 0; \quad \Phi(+\infty) \text{ ограничено,} \quad (2.26)$$

где $\Phi(\xi) = \Psi(x)$.

Решение уравнения (2.25) с граничными условиями (2.26) выражается через функцию Эйри (см. приложение Г):

$$\Phi(\xi) = CAi(-\xi). \quad (2.27)$$

Мы не будем здесь выписывать явный вид нормировочной константы C .

В дальнейшем нам понадобится асимптотический вид (2.27) вдали от точек поворота ($|\xi| \gg 1$), который может быть получен из известных асимптотических выражений для функций Бесселя:

$$\begin{aligned} \text{при } \xi \rightarrow -\infty \quad \Phi(\xi) &\simeq \frac{C}{2|\xi|^{1/4}} \exp\left[-\frac{2}{3}|\xi|^{3/2}\right]; \\ \text{при } \xi \rightarrow +\infty \quad \Phi(\xi) &\simeq \frac{C}{\xi^{1/4}} \sin\left[\frac{2}{3}\xi^{3/2} + \frac{\pi}{4}\right]. \end{aligned}$$

2.4. Момент количества движения (момент импульса)

Трехмерное движение в микромире, как и в классической механике, не всегда можно свести к трем независимым одномерным движениям. В микромире трехмерное движение имеет некоторые качественные отличия от классической механики. Его изучение начнем с момента количества движения.

Момент количества движения материальной точки в классической механике выражается через координату и импульс соотношением

$$\mathbf{L} = [\mathbf{r} \times \mathbf{p}].$$

В квантовой механике соответствующая величина называется также орбитальным моментом, и ей соответствует эрмитов оператор

$$\hat{\mathbf{L}} = [\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}]. \quad (2.28)$$

В квантовой механике невозможно указать определенные значения \mathbf{L} ввиду совместной неизмеримости его декартовых компонент:

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z; \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x; \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y.$$

Совместно измеримыми здесь оказываются лишь \mathbf{L}^2 и проекция \mathbf{L} на выделенное направление, например, L_z . Собственные значения \hat{L}_z квантуются и равны целому числу постоянных Планка: $L_z = m\hbar$, $m = 0, \pm 1, \dots$. Соответствующие собственные функции также известны в полярных координатах (см. (1.50)). Ниже мы рассмотрим задачу нахождения определенных значений \mathbf{L}^2 .

Рассмотрение удобно провести в сферических координатах (r, θ, φ) , связанных с декартовыми известными соотношениями:

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

где

$$r \geq 0; \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi; \quad 0 \leq \theta \leq \pi.$$

В сферических координатах оператор орбитального момента содержит только угловые переменные:

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}; \quad (2.29)$$

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = -\hbar^2 \nabla_{\theta\varphi}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right], \quad (2.30)$$

где $\nabla_{\theta\varphi}^2$ — угловая часть оператора Лапласа.

Запишем уравнение для собственных функций и собственных значений оператора $\hat{\mathbf{L}}^2$ в сферических координатах:

$$-\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \Psi(\theta, \varphi) = (L^2) \Psi(\theta, \varphi). \quad (2.31)$$

Собственное значение здесь следует понимать как единый символ, а не « L в квадрате». Поэтому оно взято в скобки.

Граничные условия к уравнению (2.31) сводятся к периодичности (для обеспечения однозначности):

$$\Psi(\theta, \varphi) = \Psi(\theta, \varphi + 2\pi); \quad \Psi(\theta, \varphi) = \Psi(\theta + \pi, \varphi). \quad (2.32)$$

Условие однозначности требует *регулярности* $\Psi(\theta, \varphi)$ в особых точках $\theta = 0, \pi$.

Решения уравнения (2.31) целесообразно искать с учетом определенных значений L_z вследствие его совместной измеримости с \mathbf{L}^2 , т. е. в факторизованном виде

$$\Psi(\theta, \varphi) = \Psi_{m_l}(\theta, \varphi) = \Theta_{m_l}(\theta) e^{im_l \varphi}, \quad (2.33)$$

где m_l — так называемое *магнитное квантовое число*, соответствующее значению $L_z = m_l \hbar$.

Подстановка (2.33) в (2.31) приводит к обыкновенному дифференциальному уравнению для $\Theta(\theta)$:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta_{m_l}}{d\theta} \right) - \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} \Theta_{m_l}(\theta) + \lambda \Theta_{m_l}(\theta) = 0, \quad (2.34)$$

где

$$\lambda = (L^2)/\hbar^2. \quad (2.35)$$

Заменой переменных $t = \cos \theta$ (при этом из требования периодичности по θ получаем, что $\sin \theta = +\sqrt{1-t^2}$) это уравнение преобразуем к виду:

$$\left[\frac{d}{dt} (1-t^2) \frac{d}{dt} - \frac{m_l^2}{1-t^2} + \lambda \right] Q_{m_l}(t) = 0, \quad (2.36)$$

где $Q_{m_l}(t) = \Theta_{m_l}(\theta)$, $|t| \leq 1$. Непрерывность его решений следует из непрерывности коэффициентов при $\Theta_{m_l}(t)$.

Уравнение (2.36) имеет регулярные в особых точках $t = \pm 1$ решения при дискретных значениях λ :

$$\lambda = \lambda_l = l(l+1), \quad \text{где } l = |m_l|, |m_l| + 1, \dots$$

Это присоединенные функции Лежандра $P_l^{|m_l|}(t)$ (см. приложение Д).

Собственные значения L^2 выражаются через λ в соответствии с (2.35):

$$\boxed{(L^2)_l = \hbar^2 l(l+1), \quad l = 0, 1, \dots} \quad (2.37)$$

Квантовое число l называется *орбитальным*.

Нормированные на единичной сфере собственные функции L^2 называются *сферическими функциями*:

$$Y_{lm_l}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m_l|)!}{(l+|m_l|)!}} P_l^{|m_l|}(\cos \theta) e^{im_l \varphi}. \quad (2.38)$$

При заданном орбитальном квантовом числе l магнитное квантовое число m_l может принимать значения $0, \pm 1, \dots, \pm l$. Собственные значения \hat{L}^2 не зависят от магнитного квантового числа, поэтому они будут вырожденными с кратностью

$$\boxed{g_l = 2l + 1.} \quad (2.39)$$

Магнитное квантовое число m соответствует определенным значениям L_z . Поэтому собственные значения \hat{L}^2 вырождены по величине L_z .

Данный феномен есть следствие инвариантности оператора $\hat{\mathbf{L}}^2$ относительно поворотов системы координат вокруг начала координат.

Состояния с определенными значениями \mathbf{L}^2 обладают и определенной четностью:

$$\boxed{Y_{lm}(\pi - \theta, \pi + \varphi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad \text{т. е. } P_l = (-1)^l.} \quad (2.40)$$

Таким образом, величина четности полностью определяется величиной \mathbf{L}^2 через орбитальное квантовое число.

Сферические функции образуют на единичной сфере полную ортонормированную систему — базис:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta = \delta_{l'l} \delta_{m'm}; \quad (2.41)$$

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\theta', \varphi') Y_{lm}(\theta, \varphi) = \delta(\cos \theta' - \cos \theta) \delta(\varphi' - \varphi). \quad (2.42)$$

Приведем явный вид некоторых сферических функций, часто используемых в приложениях:

$$\begin{aligned} Y_{00}(\theta, \varphi) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}}; \\ Y_{10}(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta; \quad Y_{1\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}. \end{aligned} \quad (2.43)$$

Отметим следующий интересный факт: при $|m| = l$ равенство $(\mathbf{L}^2)_l = \max L_z^2 = \hbar^2 l^2$, очевидное из классических соображений, *не выполняется!* Это прямое следствие совместной неизмеримости декартовых компонент \mathbf{L} . Невозможно подобрать такое состояние, в котором вектор \mathbf{L} был бы ориентирован *строго* вдоль оси Oz (рис. 2.5). В противном случае это привело бы к нулевым (т. е. *вовне определенным*) значениям проекций L_x и L_y наряду с L_z , что невозможно в силу их совместной неизмеримости. Таким образом, в любом состоянии вектор \mathbf{L} с *ненулевой* вероятностью отклоняется от оси Oz , так что $\langle L_x^2 \rangle = \langle L_y^2 \rangle = \hbar^2 l/2$. Это и есть *наглядное проявление совместной неизмеримости проекций \mathbf{L}* . С ростом орбитального квантового числа такая неопределенность сказывается все слабее: $(L^2 - L_z^2)/L^2 \sim l^{-1}$. В классическом пределе ($\hbar \rightarrow 0$) этот эффект становится исчезающе малым.

Квантовая теория углового момента чрезвычайно удобна для изучения движения в центральном поле.

2.5. Общие свойства движения в центральном поле

Центральным называется поле, в котором потенциальная энергия частицы зависит только от расстояния до силового центра и не зависит от направления радиуса вектора \mathbf{r} : $V(\mathbf{r}) = V(|\mathbf{r}|)$.

Задача о движении микрочастицы в постоянном центральном поле является трехмерной и требует решения стационарного уравнения Шредингера в частных производных. Однако сферическая симметрия гамильтониана позволяет кардинально упростить задачу.

Исследуем движение точечной частицы с массой m в центральном поле. Гамильтониан удобно представить в сферических координатах. Вспомогательный вид оператора Лапласа в сферической системе координат, имеем:

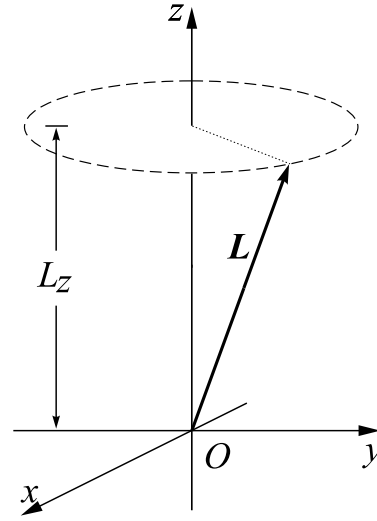


Рис. 2.5.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2mr^2} + V(r). \quad (2.44)$$

Данная форма гамильтониана представляется наиболее удобной для исследования общих свойств движения в центральном поле.

Прежде всего, найдем интегралы состояния. *Полная энергия* E является интегралом состояния для всякого стационарного состояния. В сферической системе координат операторы $\hat{\mathbf{L}}^2$ и \hat{L}_z действуют только на *угловые переменные* (см. (2.29), (2.30)). Поэтому *специфически для центрального поля* интегралами состояния будут также \mathbf{L}^2 и L_z вследствие коммутации соответствующих операторов с гамильтонианом (2.44). Таким образом, в центральном поле имеется три интеграла состояния. Число указанных интегралов состояния равно числу степеней свободы частицы. Все они независимы и измеримы совместно. Поэтому данные интегралы состояния образуют *полный набор*. Их достаточно для максимально полного описания движения частицы в центральном поле.

Стационарное уравнение Шредингера с гамильтонианом (2.44)

$$\hat{H}\psi(r, \theta, \varphi) = E\psi(r, \theta, \varphi) \quad (2.45)$$

является трехмерным дифференциальным уравнением в частных производных. Стандартным математическим методом разделения переменных все три переменные можно разделить. Здесь, однако, более

удобным будет отделение угловых переменных из *физических соображений*.

Поскольку операторы (2.44), \hat{L}^2 и \hat{L}_z коммутируют друг с другом, у них есть общие собственные функции. Поэтому будем искать такие решения уравнения Шредингера (2.45), которые автоматически удовлетворяют и уравнениям (2.31), (1.50). Так как $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$ — собственные функции и для \hat{L}^2 , и для \hat{L}_z , решение (2.45) следует искать в виде:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{r} R(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi), \quad (2.46)$$

где $R(r)$ — неизвестная *радиальная волновая функция*. Множитель r^{-1} введен для дальнейшего удобства (исключения первой производной в уравнении для $R(r)$). При выборе функции ψ в виде (2.46) автоматически фиксируются определенные значения L^2 и L_z .

После подстановки (2.46) в (2.45) и преобразований с учетом (2.31) приходим к *радиальному уравнению Шредингера* для функции $R(r)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} R_{El}(r) + \left[\frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) \right] R_{El}(r) = ER_{El}(r). \quad (2.47)$$

По своей структуре оно является уравнением Шредингера для *более простого одномерного движения* этой частицы в поле с эффективной потенциальной энергией

$$V_{\text{eff}}(r) = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r), \quad (2.48)$$

отличающейся от $V(r)$ дополнительным центробежным отталкиванием (рис. 2.6).

Эффективный потенциал (2.48) не зависит от магнитного квантового числа m , поэтому радиальная волновая функция в уравнении (2.47) определяется только *полной энергией и квадратом орбитального момента, но не его проекцией* (в уравнении (2.47) к функции добавлены соответствующие квантовые числа). Полная энергия, в свою очередь, тоже не будет зависеть от магнитного квантового числа, так что в *центральной поле все стационарные состояния*

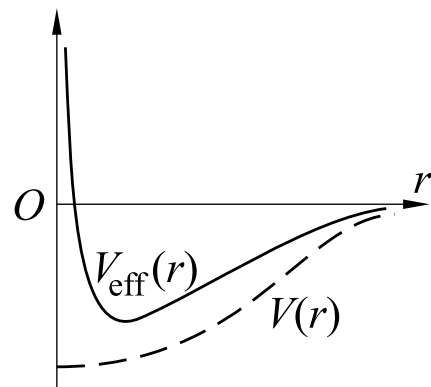


Рис. 2.6.

оказываются всегда вырожденными по величине L_z с кратностью $2l + 1$.

Важная роль величины L^2 делает целесообразной классификацию стационарных состояний в центральном поле по величине орбитального квантового числа l (такие состояния называют иногда *орбиталями*). При этом используются *спектроскопические обозначения*. Так, например, состояния с $l = 0$ называются s-состояниями, состояния с $l = 1$ — p-состояниями и т.д. (см. табл. 2.1). Данные символы являются первыми буквами соответствующих английских терминов, используемых в описании оптических спектров.

Таблица 2.1

Спектроскопические символы

l	0	1	2	3	4	...
символ	s	p	d	f	g	...
расшифровка	sharp	principal	diffuse	fundamental	—	—

Все дальнейшее рассмотрение базируется теперь на уже известных свойствах одномерного движения.

Сформулируем, например, граничные условия к уравнению (2.47). Его особой точкой является $r = 0$. Поэтому для ограниченности полной волновой функции $\psi(r, \theta, \varphi)$ в начале координат необходимо потребовать выполнение *первого* граничного условия (см. формулу (2.46), где в знаменателе стоит r)

$$\boxed{R_{El}(0) = 0.} \quad (2.49)$$

Данный факт согласуется с наличием центробежного отталкивания.

Второе граничное условие формулируется для случая $r \rightarrow \infty$ и определяется характером одномерного движения. В случае *финитного* движения частица не может уйти на бесконечность, так что

$$\boxed{R_{El}(r)|_{r \rightarrow \infty} = 0.} \quad (2.50)$$

В случае *инфинитного* движения условие (2.50) заменяется условием *конечности*, т.е. *ограниченности* решения при всех r .

Структура *энергетического спектра* определяется как видом потенциала $V(r)$, так и характером движения (финитное или инфинитное).

Условие ортонормировки для радиальных функций $R_{El}(r)$ наиболее просто формулируется опять же с использованием аналогии эффективного потенциала (2.48) с потенциалом *одномерного движения*. Исходя

из свойств радиального уравнения Шредингера (2.47), получаем для финитного движения (дискретного спектра энергий)

$$\int_0^{\infty} R_{E_n', l}(r) R_{E_n, l}(r) dr = \delta_{E_n', E_n} \quad (2.51)$$

(в этом случае функции можно выбрать вещественными); для инфинитного движения (непрерывный спектр энергий)²

$$\int_0^{\infty} R_{E'l}(r) R_{El}(r) dr = \delta(E' - E). \quad (2.52)$$

Заметим также, что гамильтониан (2.44) не изменяется при *инверсии* системы координат ($r \rightarrow r, \theta \rightarrow \pi - \theta, \varphi \rightarrow \pi + \varphi$), так что интегралом состояния в центральном поле будет и *четность*. Однако, для заданного значения квадрата момента импульса четность не является независимой величиной, а однозначно определяется орбитальным квантовым числом l (см. (2.40)).

Таким образом, решение квантовомеханической задачи в центральном поле базируется на той же идее, что и в соответствующей классической задаче: вместо трехмерного исследуется более простое одномерное движение в эффективном потенциале. Наиболее существенное физическое различие состоит в том, что значения квантовых интегралов состояния образуют дискретный набор чисел.

Мы уже знакомы с волновой функцией свободного движения с определенным импульсом. Это волна де Бройля (1.4). Вместе с тем, существуют также состояния свободного движения с определенными энергией, L^2 и L_z . Волновые функции таких состояний имеют следующий вид:

$$\Psi_{Elm_l}(\mathbf{r}) = A j_l(kr) Y_{lm_l}(\theta, \varphi),$$

где $k = p/\hbar, p = \sqrt{2mE}$, $j_l(x)$ — сферическая функция Бесселя (см. приложение Г). Состояния с определенным импульсом и состояния с определенными E, L^2 и L_z связаны друг с другом соотношением:

$$e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar} = 4\pi \sum_{l m_l} i^l j_l(kr) Y_{lm_l}^*(\theta_p, \varphi_p) Y_{lm_l}(\theta, \varphi),$$

где углы θ_p, φ_p задают направление вектора \mathbf{p} . Данное соотношение наглядно иллюстрирует совместную неизмеримость импульса и квадрата орбитального момента.

² Обратим внимание, что нормируется функция $R_{El}(r)/r$ с весом r^2 .

2.6. Задача двух тел

Рассмотрим две материальные точки с массами M_1 и M_2 в силовом поле с потенциальной энергией $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ (включающей и взаимодействие частиц друг с другом). В общем случае в стационарном уравнении Шредингера для такой системы

$$-\frac{\hbar^2}{2M_1}\nabla_1^2\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \frac{\hbar^2}{2M_2}\nabla_2^2\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2),$$

где $\nabla_1 \equiv \nabla_{\mathbf{r}_1}$, $\nabla_2 \equiv \nabla_{\mathbf{r}_2}$, переменные \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 разделить невозможно. Если же частицы взаимодействуют *только друг с другом*, т. е. внешние силы *отсутствуют*, то $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ зависит только от расстояния между частицами,

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2), \quad (2.53)$$

и ситуация существенно упрощается. Исследуем именно этот случай.

Рассмотрим двухчастичное уравнение Шредингера с потенциалом (2.53):

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2M_1}\nabla_1^2\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \frac{\hbar^2}{2M_2}\nabla_2^2\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \\ = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \end{aligned} \quad (2.54)$$

В нем удобно перейти к новым переменным \mathbf{r} , \mathbf{R} , связанным с \mathbf{r}_1 , \mathbf{r}_2 соотношениями:

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \quad \mathbf{R} = \frac{M_1\mathbf{r}_1 + M_2\mathbf{r}_2}{M_1 + M_2}. \quad (2.55)$$

В классической механике \mathbf{r} является *относительной координатой* материальных точек, \mathbf{R} — координатой их *центра масс*; преобразование (2.55) называется переходом в *систему центра масс*.

Запишем уравнение (2.54) в системе центра масс. Для этого выразим операторы ∇_1 и ∇_2 через $\nabla_{\mathbf{r}}$ и $\nabla_{\mathbf{R}}$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} &= \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\partial \mathbf{R}}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \stackrel{(2.55)}{=} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \frac{M_1}{M_1 + M_2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}}, \\ \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_2} &= \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial \mathbf{r}_2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\partial \mathbf{R}}{\partial \mathbf{r}_2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \stackrel{(2.55)}{=} -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \frac{M_2}{M_1 + M_2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}}, \end{aligned}$$

откуда, в силу независимости частных производных от порядка дифференцирования, имеем:

$$\begin{aligned} \nabla_1^2 &= \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_1^2} = \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + \frac{2M_1}{M_1 + M_2} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r} \partial \mathbf{R}} + \left(\frac{M_1}{M_1 + M_2} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2}, \\ \nabla_2^2 &= \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_2^2} = \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} - \frac{2M_2}{M_1 + M_2} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r} \partial \mathbf{R}} + \left(\frac{M_2}{M_1 + M_2} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2}. \end{aligned} \quad (2.56)$$

Будем искать решение уравнения (2.54) в виде

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi(\mathbf{r})\Phi(\mathbf{R}). \quad (2.57)$$

После подстановки (2.56) и (2.57) в (2.54) и деления обеих частей уравнения на (2.57) получаем уравнение с *разделенными* переменными \mathbf{r} и \mathbf{R} :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla_{\mathbf{r}}^2 \psi(\mathbf{r})}{\psi(\mathbf{r})} + V(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\nabla_{\mathbf{R}}^2 \Phi(\mathbf{R})}{\Phi(\mathbf{R})} - E, \quad (2.58)$$

где

$$M = M_1 + M_2; \quad m = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \quad (2.59)$$

— соответственно *полная* и *приведенная* массы частиц. Независимость координат \mathbf{r} и \mathbf{R} приводит к тому, что обе части уравнения (2.58) обращаются в некоторую константу ε . В результате приходим к двум *независимым* уравнениям для функций $\psi(\mathbf{r})$ и $\Phi(\mathbf{R})$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\psi(\mathbf{r}); \quad (2.60)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \Phi(\mathbf{R}) = \varepsilon'\Phi(\mathbf{R}); \quad (2.61)$$

$$E = \varepsilon + \varepsilon'.$$

Мы получаем существенное упрощение задачи по сравнению с (2.54).

Дадим интерпретацию уравнений (2.60), (2.61). Уравнение (2.60) является *одночастичным* стационарным уравнением Шредингера для *фиктивной* частицы с массой μ (уравнение движения частицы с приведенной массой). Уравнение (2.61) — это тоже *одночастичное* стационарное уравнение Шредингера, но для *свободного* движения *фиктивной* частицы с массой M (уравнение движения центра масс, или *переносного* движения). Таким образом, в квантовой механике задача двух тел решается в полной аналогии с задачей двух тел в классической механике, т. е. переходом из лабораторной системы отсчета в систему центра масс, только вместо уравнения Ньютона используется уравнение Шредингера.

Отметим в заключение, что если массы частиц различаются существенно (например, $M_1 \ll M_2$), то влияние легкой частицы на движение тяжелой будет пренебрежимо малым: $m \approx M_1$ и $M \approx M_2$.

2.7. Движение в кулоновском поле притяжения. Атом водорода

Рассмотрим движение двух точечных частиц: электрона с массой m_e и зарядом $-e$ ($e > 0$) и ядра с массой M и зарядом $+Ze$. Они

взаимодействуют по закону Кулона:

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}, \quad (2.62)$$

где r — относительное расстояние. Для исследования такого движения можно использовать результаты, полученные в предыдущих разделах. После подстановки (2.46) в (2.45) и преобразований с учетом (2.31) приходим к *радиальному уравнению Шредингера* (см. (2.47)):

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} R_{El}(r) + \left[\frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{Ze^2}{r} \right] R_{El}(r) = ER_{El}(r)}, \quad (2.63)$$

где $l = 0, 1, \dots$

Уравнение (2.63) описывает одномерное движение в эффективном потенциале

$$V_{\text{eff}}(r) = -\frac{Ze^2}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}. \quad (2.64)$$

График $V_{\text{eff}}(r)$ дается на рис. 2.7.

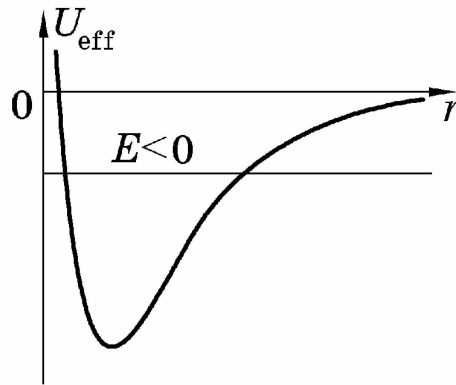


Рис. 2.7.

При $E < 0$ движение будет финитным, т. к. электрон находится в «потенциальной яме», образованной возрастающим кулоновским потенциалом и квадратично убывающим центробежным отталкиванием; при $E > 0$ — инфинитным. Мы будем рассматривать случай финитного движения, т. е. связанных состояний с дискретным спектром энергии. Таким образом, электрон и атомное ядро с зарядом Z образуют связанную атомную систему с одним электроном: случай $Z = 1$ соответствует атому водорода, $Z = 2$ — иону He^+ , $Z = 3$ — иону Li^{2+} и т.д. В дальнейшем мы будем использовать также понятие «водородоподобный ион».

Будем искать энергии стационарных состояний и волновые функции относительного движения в водородоподобном ионе. Для связанных состояний граничные условия к уравнению (2.63) даются выражениями (2.49) и (2.50). Неизвестными являются E и $R_{El}(r)$.

Для решения уравнения (2.63) используем тот же самый метод, что и в случае осциллятора. Прежде всего перейдем в (2.63) к безразмерной координате $\rho = rZ/a_0$ (константа a_0 с размерностью длины будет определена позднее; это «естественная» единица длины для атома, позволяющая существенно упростить все математические выкладки):

$$\frac{d^2 \mathcal{R}_{\varepsilon l}}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \mathcal{R}_{\varepsilon l}(\rho) + \underbrace{\frac{ma_0 e^2}{\hbar^2}}_1 \frac{2}{\rho} \mathcal{R}_{\varepsilon l}(\rho) + 2 \underbrace{\frac{ma_0^2}{\hbar^2 Z^2} E}_{\varepsilon} \mathcal{R}_{\varepsilon l}(\rho) = 0,$$

где $\mathcal{R}_{\varepsilon l}(\rho) = R_{El}(r)$. Константу a_0 определим, потребовав обращения в единицу множителя перед $2/\rho$. Если в качестве ядра рассматривать протон, то приведенная масса m будет слабо отличаться от массы электрона ($m_p/m_e \approx 1836$). Для электрона $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$ — так называемый *боровский радиус*, или *атомная единица длины*. Соответственно величина $\hbar^2/ma_0^2 = e^2/a_0 = 27,24 \text{ эВ}$ называется *атомной единицей энергии*. Постоянный коэффициент перед $\mathcal{R}_{\varepsilon l}(\rho)$ тоже будет безразмерным. Обозначим его ε . Таким образом, в безразмерных переменных

$$\mathcal{R}_{\varepsilon l}(\rho) = R_{El}(r); \quad \rho = \frac{r}{Za_0}; \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}; \quad \varepsilon = \frac{E}{Z^2 E_0}; \quad E_0 = \frac{e^2}{a_0} \quad (2.65)$$

краевая задача (2.63), (2.49), (2.50) принимает вид:

$$\frac{d^2 \mathcal{R}_{\varepsilon l}}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \mathcal{R}_{\varepsilon l}(\rho) + \frac{2}{\rho} \mathcal{R}_{\varepsilon l}(\rho) + 2\varepsilon \mathcal{R}_{\varepsilon l}(\rho) = 0; \quad (2.66)$$

$$\mathcal{R}_{\varepsilon l}(0) = 0; \quad (2.67)$$

$$\mathcal{R}_{\varepsilon l}(\infty) = 0. \quad (2.68)$$

Неизвестными в ней являются ε и $\mathcal{R}_{\varepsilon l}(\rho)$, связанные с E и $R_{El}(r)$ соотношениями (2.65). Решение задачи всегда будет удовлетворять стандартному условию непрерывности вследствие непрерывности коэффициентов уравнения (2.66).

Исследуем решение уравнения (2.66) в особых точках $\rho = 0, \infty$.

При $\rho \ll 1$ в (2.66) достаточно ограничиться центробежным слагаемым:

$$\frac{d^2 \mathcal{R}_{\varepsilon l}}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \mathcal{R}_{\varepsilon l}(\rho) = 0 \quad (2.69)$$

и искать решение (2.69) в виде $\mathcal{R}_{\varepsilon l}(\rho) = \rho^\lambda$ с неизвестным λ . После соответствующей подстановки в (2.69) находим:

$$\lambda = l + 1, -l.$$

Второе решение не удовлетворяет граничному условию (2.67) и должно быть исключено. Таким образом, в окрестности нуля решение уравнения (2.66) имеет вид:

$$\mathcal{R}_{\varepsilon l}(\rho) \sim \rho^{l+1}. \quad (2.70)$$

При $\rho \gg 1$ в (2.66) можно пренебречь и кулоновским, и центробежным слагаемыми:

$$\frac{d^2 \mathcal{R}_{\varepsilon l}}{d\rho^2} + 2\varepsilon \mathcal{R}_{\varepsilon l}(\rho) = 0 \quad (2.71)$$

и искать решение (2.71) в виде $\mathcal{R}_{\varepsilon l}(\rho) = e^{-\alpha\rho}$ с неизвестным α . После соответствующей подстановки в (2.71) находим

$$\alpha = \sqrt{-2\varepsilon}. \quad (2.72)$$

Решение с $\alpha = -\sqrt{-2\varepsilon}$ необходимо исключить, так как оно противоречит граничному условию (2.68) (напомним, что $\varepsilon < 0$).

Таким образом, решение уравнения (2.66) следует искать в виде:

$$\mathcal{R}_{\varepsilon l}(\rho) = v(\rho) e^{-\alpha\rho}, \quad (2.73)$$

где неизвестная функция $v(\rho)$, с одной стороны, при $\rho \ll 1$ должна иметь вид (2.70), а с другой, вследствие (2.68), должна удовлетворять условию:

$$v(\rho) e^{-\alpha\rho} \Big|_{\rho \rightarrow \infty} \rightarrow 0. \quad (2.74)$$

Функцию $v(\rho)$ удобно представить в виде ряда

$$v(\rho) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \beta_{\nu} \rho^{\nu+l+1} \quad (2.75)$$

с неизвестными коэффициентами β_{ν} .

Подстановка (2.73) и (2.75) в (2.66) приводит к следующему рекуррентному соотношению для коэффициентов β_{ν} :

$$\beta_{\nu+1} = \frac{2[\alpha(\nu+l+1) - 1]}{(\nu+l+2)(\nu+l+1) - l(l+1)} \beta_{\nu}, \quad (2.76)$$

позволяющему выразить все слагаемые ряда (2.75) через произвольное β_0 , которое может быть определено из условия нормировки.

При $\nu \gg 1$

$$\frac{\beta_{\nu}}{\beta_{\nu-1}} \simeq \frac{2\alpha}{\nu}.$$

Это означает, что при произвольном α ряд (2.75) ведет себя как $e^{2\alpha\rho}$ (проверить самостоятельно!), что противоречит граничному условию

(2.68). Параметр α в рекуррентном соотношении (2.76) является неизвестным, поскольку он связан с подлежащей определению энергией E соотношениями (2.72) и (2.65). Поэтому, если выбрать этот параметр в виде

$$\alpha = \alpha_{n_r l} = (n_r + l + 1)^{-1}, \quad n_r = 0, 1, \dots, \quad (2.77)$$

ряд (2.75) оборвется, превратившись в полином. Соответственно из (2.77), (2.72), (2.65) находим энергии стационарных состояний электрона в водородоподобном ионе:

$$E_{n_r l} = -\frac{Z^2}{2(n_r + l + 1)^2} \frac{e^2}{a_0}, \quad l, n_r = 0, 1, \dots \quad (2.78)$$

Параметр n_r называется *радиальным квантовым числом*. Оно нумерует состояния одномерного движения в эффективном потенциале (2.64) при заданном значении орбитального квантового числа l и *число нулей (узлов)* соответствующей радиальной волновой функции.

Как видно из (2.78), энергии $E_{n_r l}$ зависят *только от суммы* квантовых чисел n_r и l , но не от них самих по отдельности. Это означает, что после введения обозначения

$$n = n_r + l + 1$$

спектр (2.78) примет вид:

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} \frac{e^2}{a_0}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (2.79)$$

Мы получили формулу Бора. Так как радиальное квантовое число n_r принимает значения $0, 1, \dots$, то квантовое число l при фиксированном n будет принимать значения $l = n - n_r - 1 = 0, 1, \dots, n - 1$, т. е. всего n значений. Таким образом, энергетические уровни (2.79) *вырождены по величине L^2 с кратностью $l + 1$* . Это так называемое «случайное» вырождение обусловлено спецификой кулоновского потенциала, а именно наличием дополнительного интеграла движения — вектора Рунге — Ленца, которому соответствует оператор

$$\hat{A} = \frac{\mathbf{r}}{r} - \frac{[\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{L}}] - [\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}}]}{\mu Z e^2}.$$

Учитывая вырождение каждого значения L^2 по величине L_z , получаем кратность вырождения уровней (2.79):

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2, \quad (2.80)$$

которая, как и энергия, определяется одним лишь главным квантовым числом. Спектр (2.79) называется водородным, или *ридберговским*. Число его уровней бесконечно. Ограничивающее его сверху нулевое значение энергии является *точкой сгущения* уровней:

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} E_n = -0.$$

Радиальные волновые функции стационарных состояний $R_{nl}(r)$ можно выразить через вырожденную гипергеометрическую функцию ${}_1F_1$ (см. приложение Б):

$$R_{nl}(r) = N_{nl} r \left(\frac{2Zr}{na_0} \right)^l \exp \left(-\frac{Zr}{na_0} \right) {}_1F_1(-n + l + 1; 2l + 2; 2Zr/na_0), \quad (2.81)$$

где

$$N_{nl} = \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^{3/2} \frac{1}{(2l + 1)!} \sqrt{\frac{(n + l)!}{2n(n - l - 1)!}}$$

— нормировочный множитель. При заданном l и различных n волновые функции (2.81) взаимно ортогональны и нормированы на единицу условием (2.51).

Как и в любом центральном поле, функции (2.81) параметрически зависят от орбитального квантового числа l . Поэтому для классификации состояний радиального движения в водородоподобном ионе существует система специальных обозначений — *спектроскопических символов*. Они состоят из двух частей: на первом месте ставится главное квантовое число, на втором — буква, соответствующая орбитальному квантовому числу (см. табл. 2.1).

Таким образом, волновые функции стационарных состояний водородоподобного иона имеют вид:

$$\Psi_{nlm_l}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi), \quad (2.82)$$

где $R_{nl}(r)$ дается соотношением (2.81). Они определяются тремя квантовыми числами: главным $n = 1, 2, \dots$, орбитальным $l = 0, 1, \dots, n - 1$ и магнитным $m_l = 0, \pm 1, \dots, \pm l$.

Основным состоянием атома водорода является $1s$ -состояние. Его волновая функция в сферических координатах имеет вид:

$$\Psi_{1s}(\mathbf{r}) = \Psi_{100}(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} \exp \left(-\frac{Zr}{a_0} \right), \quad (2.83)$$

а энергия

$$E_{1s} = -\frac{Z^2 e^2}{2 a_0}. \quad (2.84)$$

Для атома водорода ($Z = 1$) $E_{1s} = 13,6$ эВ.

В классической постановке задачи движущийся по орбите электрон, непрерывно теряя энергию на излучение электромагнитных волн, должен был бы упасть на ядро, т. е. тогда бы $E \rightarrow -\infty$. По законам же микромира, *энергия электрона в атоме ограничена снизу*, что согласуется с принципом неопределенности. Плотность вероятности распределения электрона в соответствии с общими свойствами стационарных состояний не зависит от времени. Поэтому атом в основном состоянии может существовать сколь угодно долго. Таким образом, последовательная квантовая теория позволяет предсказать стабильность атома и дискретность его уровней энергии без использования таких гипотез ad hoc, как постулаты Бора.

2.8. Распределение заряда электрона в атоме

Исследуем распределение заряда электрона в связанных стационарных состояниях водородоподобного иона (2.82). Вероятность обнаружения электрона в окрестности точки с координатой \mathbf{r} дается выражением:

$$\begin{aligned} dw_{nlm_l}(\mathbf{r}) &= w_{nlm_l}(\mathbf{r}) d^3r = w_{nlm_l}(r, \theta) r^2 dr d\Omega \stackrel{(2.82)}{=} \\ &= R_{nl}^2(r) |Y_{lm_l}(\theta, \varphi)|^2 dr d\Omega. \end{aligned} \quad (2.85)$$

Структура сферических функций (2.38) исключает зависимость вероятности (2.85) от полярного угла.

Радиальное и угловое распределения будем исследовать по отдельности.

Радиальное распределение

Вычислим вероятность обнаружения электрона в сферическом слое радиуса r и толщины dr . Для этого проинтегрируем выражение (2.85) по полному телесному углу:

$$dw_{nl}(r) = \int_{(\Omega)} dw_{nlm_l}(\mathbf{r}) \stackrel{(2.85)}{=} \underbrace{R_{nl}^2(r)}_{w_{nl}(r)} dr \underbrace{\int |Y_{lm_l}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega}_1,$$

откуда плотность радиального распределения электрона

$$\boxed{w_{nl}(r) = R_{nl}^2(r)}. \quad (2.86)$$

Она нормирована на единицу.

В качестве примера рассмотрим основное состояние. Радиальное распределение электронной плотности дается выражением:

$$w_{1s}(r) = \frac{4Z}{a_0^3} r^2 \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right).$$

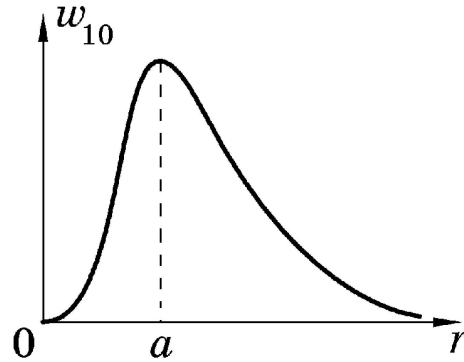


Рис. 2.8.

Оно достигает максимума на расстоянии $a = a_0/Z$ (рис. 2.8). Это *наиболее вероятное* расстояние между электроном и ядром. В случае атома водорода это расстояние равняется в точности a_0 — параметр, введенный Бором в его теории атома водорода. Именно поэтому a_0 называют радиусом первой боровской орбиты (или просто боровским радиусом), хотя в классическом смысле говорить об орбите в атомных масштабах нельзя — отсутствует понятие траектории.

Можно показать, что в произвольном стационарном состоянии (2.82) радиальное распределение имеет $n_r = n - l - 1$ максимумов.

Угловое распределение

Вычислим угловое распределение электрона в состоянии (2.82). Для этого проинтегрируем (2.85) по радиальной координате:

$$dw_{lm_l}(\theta) = \int_{(r)} dw_{nlm_l}(\mathbf{r}) \stackrel{(2.85)}{=} \underbrace{|Y_{lm_l}(\theta, \varphi)|^2}_{w_{lm_l}(\theta)} d\Omega \underbrace{\int_0^\infty R_{nl}^2(r) dr}_1,$$

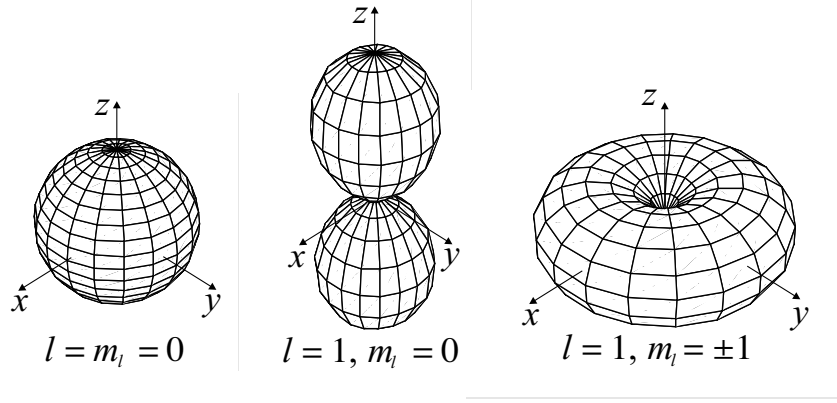


Рис. 2.9.

откуда плотность углового распределения электрона

$$w_{lm_l}(\theta) = |Y_{lm_l}(\theta, \varphi)|^2. \quad (2.87)$$

Она аксиально симметрична (поскольку квадрат модуля сферической функции не зависит от φ), нормирована на единицу и *не зависит от вида потенциала*, а определяется лишь значениями L^2 и L_z , т. е. выражение (2.87) справедливо для любого центрального потенциала. Очевидно, что

$$w_{lm_l}(\theta) = w_{l|m_l|}(\theta).$$

Приведем явный вид распределения (2.87) для частных значений орбитального и магнитного квантовых чисел:

$$w_{00}(\theta) = \frac{1}{4\pi}; \quad w_{10}(\theta) = \frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta; \quad w_{1\pm 1}(\theta) = \frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta.$$

Видно, что в s-состояниях распределение электронной плотности будет сферически симметричным. Соответствующие графики угловых распределений представлены на рис. 2.9. Расстояние до начала координат пропорционально величине электронной плотности.

2.9. Токи в атомах. Магнетон

Как уже говорилось в разделе 2.1, в связанных состояниях *одномерного* движения токи отсутствуют. Однако в *трехмерных* системах даже в связанных состояниях токи могут существовать. Продемонстрируем это на примере атома водорода.

Вычислим плотность потока вероятности в состояниях (2.82) по формуле (1.93). Вспомним вид градиента в сферических координатах:

$$\nabla = \left\{ \frac{\partial}{\partial r}, \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}, \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\}. \quad (2.88)$$

Функции (2.82) факторизуются в произведение трех сомножителей, каждый из которых является соответственно функцией либо r , либо θ , либо φ . Первые две вещественны, поэтому в соответствии с (2.82), (2.88), радиальная и «меридиональная» составляющие тока обращаются в нуль: $j_r = j_\theta = 0$ (см. рис. 2.10). Функция (2.82) зависит от φ только через множитель $e^{im\varphi}$, поэтому «параллельная» составляющая тока j_φ будет ненулевой:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = j_\varphi \mathbf{e}_\varphi = \frac{\hbar m_l}{m} \frac{1}{r \sin \theta} |\Psi_{nlm_l}(\mathbf{r})|^2 \mathbf{e}_\varphi. \quad (2.89)$$

Это свидетельствует о *существовании замкнутых токов в атоме*.

Как известно из курса электродинамики, замкнутые токи создают магнитный момент:

$$\mathcal{M} = \frac{1}{2c} \int [\mathbf{r} \times \mathbf{j}_e] d^3r = -\frac{e}{2c} \int [\mathbf{r} \times \mathbf{j}(\mathbf{r})] d^3r. \quad (2.90)$$

Вычислим магнитный момент водородоподобного иона в состоянии (2.82), подставив выражение для тока (2.89) в (2.90):

$$\mathcal{M} = -\frac{e\hbar m_l}{2mc} \int \frac{1}{r \sin \theta} |\Psi_{nlm_l}(\mathbf{r})|^2 \underbrace{[\mathbf{r} \times \mathbf{e}_\varphi]}_{r\mathbf{e}_\theta} d^3r.$$

Найдем декартовы компоненты вектора \mathcal{M} . Принимая во внимание, что $[\mathbf{r} \times \mathbf{e}_\varphi] = r\mathbf{e}_\theta$, $(\mathbf{e}_\theta)_z = \sin \theta$, $(\mathbf{e}_\theta)_x = -\cos \theta \cos \varphi$, $(\mathbf{e}_\theta)_y = -\cos \theta \sin \varphi$, а также учитывая, что $\int_0^{2\pi} \sin \varphi d\varphi = \int_0^{2\pi} \cos \varphi d\varphi = 0$, получаем:

$$\mathcal{M} = -\frac{e\hbar m_l}{2mc} \mathbf{e}_z \underbrace{\int |\Psi_{nlm_l}(\mathbf{r})|^2 d^3r}_1 = -\mu_B m_l \mathbf{e}_z, \quad (2.91)$$

где $\mu_B = e\hbar/(2mc)$ — *магнетон Бора*. Для электрона $\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл. Таким образом, проекция магнитного момента в атоме *квантуется*. Она может принимать только те значения, которые кратны магнетону Бора:

$$\mathcal{M}_z = -\mu_B m_l, \quad (2.92)$$

где m — магнитное квантовое число. Другими словами, магнетон Бора — это квант магнитного момента микроскопической системы. Именно это квантование магнитного (и соответственно — орбитального) момента атома и наблюдалось в опытах Штерна – Герлаха. Обратим внимание, что выражение (2.92) *не зависит от вида радиальной функции*

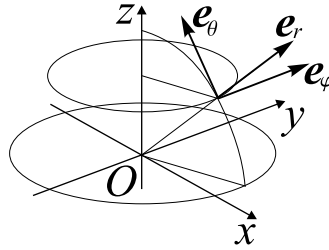


Рис. 2.10.

и определяется только магнитным квантовым числом, поэтому оно справедливо для любой заряженной частицы, приведенной в состояние с определенным значением L_z , в частности, для связанного состояния электрона в любом центральном потенциале $V(r)$.

Величина

$$\frac{\mathcal{M}_z}{L_z} = -\frac{e}{2mc} \quad (2.93)$$

не зависит от магнитного квантового числа и называется *гиромагнитным отношением*. Оно определяется только массой и зарядом частицы и такое же, как отношение магнитного момента к моменту импульса заряженной частицы в классической электродинамике.

Строго говоря, формула (2.92) справедлива *только для бесспиновых* частиц, к которым электрон *не относится*. Тем не менее, эта формула дает верное значение *разности* между соседними квантованными значениями \mathcal{M}_z как для частиц со спином, так и без спина.

Глава 3.

Теория представлений

В предыдущих разделах мы использовали для математического описания квантовых состояний волновые функции, аргументом которых является набор обобщенных координат, а физическим величинам сопоставлялись операторы, действующие на эти же обобщенные координаты. Данный способ математического изображения квантовых состояний и операторов физических величин, называемый иначе *представлением*, не является единственно возможным. В данной главе мы познакомимся с другими представлениями, наиболее часто используемыми в квантовой теории, а также с дираковским формализмом и так называемыми унитарными преобразованиями.

3.1. Различные представления волновой функции

Задание волновой функции $\Psi_a(\mathbf{r})$ в конфигурационном пространстве (координата \mathbf{r} в аргументе $\Psi_a(\mathbf{r})$) не является единственным математическим способом «изображения» данного квантового состояния « a » микросистемы. Фактически для *данного* состояния существенным является лишь набор квантовых чисел « a » («индекс состояния»), характеризующих данное состояние. Вместо использования зависящей от координат волновой функции $\Psi_a(\mathbf{r})$ абсолютно ту же самую информацию о квантовом состоянии системы (« a ») можно получить, зная набор коэффициентов $c_a(G_n)$ разложения $\Psi_a(\mathbf{r})$

$$\Psi_a(\mathbf{r}) = \sum_n c_a(G_n) \Phi_{G_n}(\mathbf{r}) \quad (3.1)$$

по *полной* системе собственных функций $\Phi_{G_n}(\mathbf{r})$ *любого* эрмитова оператора \hat{G} ($\hat{G}\Phi_{G_n} = G_n\Phi_{G_n}$), действующего в *том же пространстве*, в котором определены функции $\Psi_a(\mathbf{r})$. Это очевидно из того, что между $\Psi_a(\mathbf{r})$ и набором коэффициентов $c_a(G_n)$ существует взаимно однозначное соответствие: задание $c_a(G_n)$ однозначно определяет $\Psi_a(\mathbf{r})$ по формуле (3.1), а знание $\Psi_a(\mathbf{r})$ позволяет найти *все* $c_a(G_n)$:

$$\boxed{c_a(G_n) = \int \Phi_{G_n}^*(\mathbf{r}) \Psi_a(\mathbf{r}) d^3r.} \quad (3.2)$$

Упорядоченный набор $c_a(G_n)$ называется волновой функцией состояния « a » в G -представлении. Для наглядности его удобно изобразить в виде столбца:

$$c_a(G) = \begin{bmatrix} c_a(G_1) \\ c_a(G_2) \\ \vdots \end{bmatrix}. \quad (3.3)$$

Величина $|c_a(G_n)|^2$ (т. е. квадрат модуля волновой функции в G -представлении) дает распределение вероятностей различных значений величины G в состоянии, характеризуемом набором квантовых чисел « a » (напомним, что квадрат модуля волновой функции в координатном (\mathbf{r} -) представлении дает распределение вероятностей различных значений координат в состоянии « a », т. е. аргумента волновой функции $\Psi_a(\mathbf{r})$, который в теории представлений называется индексом представления).

Отметим, что все вышесказанное справедливо для оператора \hat{G} как с дискретным, так и с непрерывным спектром. В последнем случае G_n является непрерывной величиной, а суммирование в (3.1) заменяется интегрированием:

$$\Psi_a(\mathbf{r}) = \int c_a(G) \Phi_G(\mathbf{r}) dG; \quad (3.4)$$

$$c_a(G) = \int \Phi_G^*(\mathbf{r}) \Psi_a(\mathbf{r}) d^3r. \quad (3.5)$$

Рассмотрим теперь частный случай, когда $\Psi_a(\mathbf{r})$ совпадает с одной из собственных функций оператора \hat{G} , например, $\Phi_{G_m}(\mathbf{r})$. Тогда из (3.2) следует, что

$$\boxed{c_a(G_n) = \int \Phi_{G_n}^*(\mathbf{r}) \Phi_{G_m}(\mathbf{r}) d^3r = \delta_{G_n G_m} = \delta_{nm}.} \quad (3.6)$$

Таким образом, собственная функция оператора \hat{G} в G -представлении имеет вид δ -символа (для дискретного спектра) или δ -функции (для непрерывного спектра).

Описание состояния с помощью $\Psi_a(\mathbf{r})$ называется *координатным представлением* (или \mathbf{r} -представлением). Если в качестве оператора \hat{G} используется оператор импульса $\hat{\mathbf{p}}$, преобразование (3.2) дает волновую функцию состояния « a » в *импульсном представлении* (\mathbf{p} -представлении). Напомним, что спектр оператора \mathbf{p} вещественный и непрерывный, а произвольному собственному значению \mathbf{p} соответствует собственная функция

$$\Phi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\mathbf{r}\right). \quad (3.7)$$

Подставляя (3.7) в (3.5), получим формулу перехода от координатного представления к импульсному:

$$c_a(\mathbf{p}) = \int \Phi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r})\Psi_a(\mathbf{r}) d^3r = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\mathbf{r}\right) \Psi_a(\mathbf{r}) d^3r. \quad (3.8)$$

Аргумент \mathbf{p} этой функции является уже непрерывной независимой переменной (в отличие от заданного значения импульса \mathbf{p} в функции (3.7)). Видно, что переход от координатного представления к импульсному является, по сути дела, известным преобразованием Фурье волновой функции.

Если оператором \hat{G} является гамильтониан \hat{H} (предполагается, что он не зависит от времени), то преобразование (3.2) дает *энергетическое представление* волновой функции (E -представление).

3.2. Дираковский формализм

Наряду с ранее использованным обозначением волновой функции $\Psi_a(\mathbf{r})$ в координатном представлении нередко используется введенное Дираком скобочное обозначение:

$$\Psi_a(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | a \rangle. \quad (3.9)$$

Поясним смысл обозначения (3.9). Согласно Дираку, любое состояние « a » квантовой системы можно описать (независимо от выбора представления) некоторой математической конструкцией, которая называется «кет»-вектором и обозначается символом $|a\rangle$. Вследствие принципа суперпозиции «кет»-векторы можно складывать и умножать на комплексные скалярные величины и получать новые «кет»-векторы. Совокупность всех возможных «кет»-векторов образует абстрактное комплексное векторное пространство бесконечного числа измерений, которое называется *гильбертовым пространством*.

Каждому «кет»-вектору можно сопоставить так называемый дуальный вектор «бра», который обозначается символом $\langle a|$ и связан с «кет»-вектором операцией эрмитова сопряжения: $\langle a| = |a\rangle^\dagger$. Поэтому любое состояние квантовой системы можно описать как «кет»-вектором, так и соответствующим ему «бра»-вектором. «Кет»- и «бра»-векторы имеют различную математическую природу (как, например, строка и столбец)

и принадлежат различным гильбертовым пространствам, поэтому их нельзя складывать. Это комплексные величины особого рода, которые не могут быть разделены на чисто вещественную и чисто мнимую части. Действие любого оператора на «кет»-вектор, переводящего его в другой «кет»-вектор того же гильбертова пространства, осуществляется слева направо и по отношению к операции эрмитова сопряжения рассматривается как произведение, т. е. если

$$|b\rangle = \hat{G} |a\rangle, \quad \text{то} \quad (|b\rangle)^\dagger = \langle b| = (\hat{G} |a\rangle)^\dagger = (|a\rangle)^\dagger \hat{G}^\dagger = \langle a| \hat{G}^\dagger.$$

Таким образом, *действие оператора на «кет»-вектор слева направо эквивалентно действию эрмитово сопряженного оператора на соответствующий вектору «кет» дуальный (то есть «бра»-) вектор справа налево.*

Скалярное произведение «кет»-векторов $|a\rangle$ и $|b\rangle$ строится перемножением $\langle b|$ и $|a\rangle$: $\langle b|a\rangle$ ¹. Скалярное произведение является обычным комплексным числом и удовлетворяет соотношению $\langle b|a\rangle = \langle a|b\rangle^*$ (аналогично скалярному произведению обычных комплексных функций $a(\mathbf{r})$ и $b(\mathbf{r})$ в гильбертовом пространстве квадратично-интегрируемых функций, зависящих от \mathbf{r} : $\int a^*(\mathbf{r})b(\mathbf{r})d^3r$).

Векторы, соответствующие состояниям финитного движения, можно нормировать условием $\langle a|a\rangle = 1$.

Базисные векторы линейного эрмитова оператора \hat{G} ($\hat{G}|G_n\rangle = |G_n\rangle$) удовлетворяют условию ортонормировки

$$\langle G_n|G_m\rangle = \delta_{G_n G_m} = \delta_{nm}. \quad (3.10)$$

Свойство (3.10) записано для дискретного спектра. В случае непрерывного спектра δ -символ заменяется δ -функцией.

Конструкция $\hat{F} = |b\rangle\langle a|$, в отличие от $\langle b|a\rangle$, является *оператором*, т. к. при его действии на («кет» или «бра») вектор получается новый («кет» или «бра») вектор:

$$\hat{F}|c\rangle = |b\rangle\langle a|c\rangle; \quad \langle c|\hat{F} = \langle c|b\rangle\langle a|.$$

Для полной ортонормированной системы векторов выполняется *условие полноты*:

$$\sum_n |G_n\rangle\langle G_n| = \hat{1}, \quad (3.11)$$

где $\hat{1}$ — единичный оператор. Для базиса, соответствующего непрерывному спектру, суммирование в (3.11) заменяется интегрированием.

¹ Термины «бра» и «кет» соответствуют частям английского слова bracket — скобка, т. к. скалярное произведение обозначается такой скобкой.

Соотношение (3.11) чрезвычайно удобно для разложения произвольного вектора $|a\rangle$ по базису некоторого оператора \hat{G} :

$$|a\rangle = \hat{1}|a\rangle \stackrel{(3.11)}{=} \sum_n |G_n\rangle \langle G_n|a\rangle = \sum_n c(G_n) |G_n\rangle. \quad (3.12)$$

Оператор $\hat{P}_n = |G_n\rangle \langle G_n|$ в (3.12) называется *проекционным*, т. к. он позволяет получить «проекцию» произвольного вектора $|a\rangle$ на вектор $|G_n\rangle$ и, в частности, коэффициенты разложения вектора $|a\rangle$ по базису оператора \hat{G} : $c(G_n) = \langle G_n|a\rangle$.

Пусть базис оператора \hat{G} задается множеством векторов $|G_n\rangle$. Тогда упорядоченный набор коэффициентов разложения некоторого вектора $|a\rangle$ по базису оператора \hat{G} (см. (3.12)) принято называть G -представлением состояния $|a\rangle$. Для него уже имеется дираковское обозначение $\langle G_n|a\rangle$. Символ в «кет»-векторе называется *индексом состояния*, в «бра»-векторе — *индексом представления*. Другими словами, G -представление состояния $|a\rangle$ представляет собой множество всех его проекций на состояния с определенными значениями величины G . Оно дает «явный» вид вектора $|a\rangle$, удобный для различных вычислений. Данное утверждение поясняет смысл обозначения (3.9): значение волновой функции Ψ_a в точке с координатой \mathbf{r} равно проекции состояния « a » на состояние с координатой \mathbf{r} .

Пользуясь дираковской техникой, легко получаем правило перехода от F -представления волновой функции состояния $|a\rangle$ к G -представлению. Для простоты спектр операторов \hat{F} и \hat{G} предполагаем дискретным. На основании (3.11) имеем:

$$\langle G_m|a\rangle = \langle G_m|\hat{1}|a\rangle = \langle G_m|\sum_n |F_n\rangle \langle F_n|a\rangle = \sum_n \langle F_n|G_m\rangle^* \langle F_n|a\rangle. \quad (3.13)$$

Набор коэффициентов перехода $\langle F_n|G_m\rangle$ образует F -представление состояния $|G_m\rangle$ (см. также (3.2), (3.5)). Обобщение (3.13) на случай непрерывного спектра очевидно.

Очень часто, если это не вызывает недоразумений, в обозначении дираковского вектора вместо определенного значения физической величины G для краткости указывается лишь набор соответствующих квантовых чисел: $|G_n\rangle \equiv |n\rangle$.

Ниже всюду взаимосвязь различных представлений будет даваться в дираковском формализме.

3.3. Теория представлений для операторов физических величин

В конкретных вычислениях необходимо использовать одинаковое представление как для векторов состояний, так и для операторов. Подобно векторам состояний, оператору \hat{F} в G -представлении сопоставляется упорядоченный набор коэффициентов его разложения по базису оператора \hat{G} . В дираковской форме этот базис представляет собой операторную конструкцию $|G_k\rangle\langle G_n|$, так что разложение выглядит следующим образом:

$$\hat{F} = \sum_{kn} |G_k\rangle F_{kn} \langle G_n|. \quad (3.14)$$

Выражение для коэффициентов F_{kn} получается из (3.14) на основе свойства ортонормировки (3.10):

$$F_{kn} = \langle G_k | \hat{F} | G_n \rangle. \quad (3.15)$$

Конструкция в правой части (3.15) называется *матричным элементом оператора \hat{F} в G -представлении*. Легко заметить, что среднее значение величины F в состоянии $|G_n\rangle$ равно соответствующему диагональному матричному элементу. На основе соотношения полноты (3.11) можно также получить формулу, связывающую матричный элемент произведения операторов с матричными элементами каждого сомножителя в одном и том же базисе $\{|G_n\rangle\}$:

$$\langle G_n | \hat{A}\hat{B} | G_{n'} \rangle = \sum_{n''} \langle G_n | \hat{A} | G_{n''} \rangle \langle G_{n''} | \hat{B} | G_{n'} \rangle. \quad (3.16)$$

Соотношение (3.16) полностью эквивалентно алгебраическому правилу перемножения матриц.

Исследуем структуру матрицы линейного эрмитова оператора \hat{G} в своем собственном представлении.

Вновь ограничимся случаем дискретного спектра:

$$\langle G_k | \hat{G} | G_n \rangle = G_n \langle G_k | G_n \rangle \stackrel{(3.10)}{=} G_n \delta_{kn}.$$

В случае непрерывного спектра ($n \rightarrow F$, $k \rightarrow F'$) в правой части получим δ -функцию $\delta(F - F')$. Таким образом, в своем собственном представлении матрица линейного эрмитова оператора будет диагональной.

Получим правило действия оператора \hat{F} на вектор $|a\rangle$ в G -представлении.

Пусть $|b\rangle = \hat{F}|a\rangle$. Домножим это соотношение слева на базисный вектор $\langle G_n|$:

$$\langle G_n|b\rangle = \langle G_n|\hat{F}|a\rangle = \langle G_n|\hat{F}\hat{1}|a\rangle \stackrel{(3.11)}{=} \sum_m \langle G_n|\hat{F}|G_m\rangle \langle G_m|a\rangle \quad (3.17)$$

— обычное правило умножения матрицы на столбец:

$$\begin{bmatrix} \langle G_1|b\rangle \\ \langle G_2|b\rangle \\ \vdots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \langle G_1|\hat{F}|G_1\rangle & \langle G_1|\hat{F}|G_2\rangle & \dots \\ \langle G_2|\hat{F}|G_1\rangle & \langle G_2|\hat{F}|G_2\rangle & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \langle G_1|a\rangle \\ \langle G_2|a\rangle \\ \vdots \end{bmatrix}.$$

В случае непрерывного спектра имеем:

$$\langle G|b\rangle = \int dG' \langle G|\hat{F}|G'\rangle \langle G'|a\rangle. \quad (3.18)$$

Это интегральное преобразование с ядром $\langle G|\hat{F}|G'\rangle$.

Использованные ранее операторы в координатном представлении также могут быть записаны в матричной форме: $\langle \mathbf{r}|\hat{\mathbf{r}}|\mathbf{r}'\rangle = \mathbf{r} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$; $\langle \mathbf{r}|\hat{\mathbf{p}}|\mathbf{r}'\rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')(-i\hbar\nabla_{\mathbf{r}'})$ и т.д. При этом интегрирование (3.18) по d^3r' снимается δ -функцией.

Правило пересчета матричного элемента из одного представления в другое легко выводится из свойства полноты (3.11), например, для перехода от ξ -представления к G -представлению оператора \hat{F} имеем:

$$\langle G_k|\hat{F}|G_n\rangle = \langle G_k|\hat{1}\hat{F}\hat{1}|G_n\rangle = \sum_{\xi \xi'} \langle G_k|\xi'\rangle \langle \xi'|\hat{F}|\xi\rangle \langle \xi|G_n\rangle. \quad (3.19)$$

Для перехода от координатного представления *диагонального* оператора \hat{F} к G -представлению на основании (3.19) получаем следующую формулу:

$$\boxed{\langle G_k|\hat{F}|G_n\rangle = \int \Phi_{G_k}^*(\mathbf{r}) \hat{F} \Phi_{G_n}(\mathbf{r}) d^3r,} \quad (3.20)$$

где $\Phi_{G_n}(\mathbf{r}) \equiv \langle \mathbf{r}|G_n\rangle$.

В качестве иллюстрации получим импульсное представление оператора координаты.

На основе (3.18) получим вначале матричный элемент оператора координаты в импульсном представлении, исходя из его вида в координатном представлении:

$$r_{pp'} = \langle \mathbf{p}|\hat{\mathbf{r}}|\mathbf{p}'\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p}\mathbf{r}\right] \mathbf{r} \exp\left[\frac{i}{\hbar} \mathbf{p}'\mathbf{r}\right] d^3r =$$

$$= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} (-i\hbar\nabla_{\mathbf{p}'}) \underbrace{\int \exp\left[\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}' - \mathbf{p})\mathbf{r}\right] d^3r}_{(2\pi\hbar)^3\delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p})} = -i\hbar\nabla_{\mathbf{p}'}\delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}).$$

Здесь ясно видна диагональная структура матрицы координаты в импульсном представлении.

В импульсном представлении оператор координаты действует на функцию в соответствии с правилом (3.18), т. е. через интегральное преобразование с ядром $\mathbf{r}_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}$:

$$\begin{aligned} b(\mathbf{p}) &= \int \mathbf{r}_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} a(\mathbf{p}') d^3p' = -i\hbar \int \nabla_{\mathbf{p}'} \delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) a(\mathbf{p}') d^3p' = \\ &= i\hbar \nabla_{\mathbf{p}'} a(\mathbf{p}')|_{\mathbf{p}'=\mathbf{p}} = i\hbar \nabla_{\mathbf{p}} a(\mathbf{p}) = \hat{\mathbf{r}} a(\mathbf{p}). \end{aligned}$$

Таким образом, $\hat{\mathbf{r}} = i\hbar\nabla_{\mathbf{p}}$, что по структуре аналогично оператору импульса в координатном представлении, за исключением знака.

Ниже приведена таблица 3.1 для некоторых операторов в координатном и импульсном представлениях.

Таблица 3.1

Некоторые операторы в \mathbf{r} - и \mathbf{p} -представлениях

Оператор	\mathbf{r} -представление	\mathbf{p} -представление
Координата $\hat{\mathbf{r}}$	\mathbf{r}	$i\hbar\nabla_{\mathbf{p}}$
Импульс \mathbf{p}	$-i\hbar\nabla_{\mathbf{r}}$	\mathbf{p}
Момент импульса $\hat{\mathbf{L}}$	$-i\hbar[\mathbf{r} \times \nabla_{\mathbf{r}}]$	$i\hbar[\nabla_{\mathbf{p}} \times \mathbf{p}]$
Кинетическая энергия \hat{T}	$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\mathbf{r}}^2$	$\frac{\mathbf{p}^2}{2m}$
Потенциальная энергия \hat{V}	$V(\mathbf{r})$	$V(i\hbar\nabla_{\mathbf{p}})$

3.4. Теория представлений и наблюдаемые величины. Матричная механика

Рассмотрим уравнение для собственных функций и собственных значений оператора \hat{F} в координатном представлении:

$$\hat{F}\Psi_F(\xi) = F\Psi_F(\xi). \quad (3.21)$$

Переформулируем эту задачу для G -представления, т. е. спроецируем уравнение (3.21) на базисные функции $|n\rangle \equiv \Psi_n(\xi)$ оператора \hat{G} .

Для этого разложим неизвестную функцию $\Psi_F(\xi)$ по базисному набору $\{\Phi_n(\xi)\}$:

$$\Psi_F(\xi) = \sum_{n'} c_{n'} \Phi_{n'}(\xi), \quad (3.22)$$

где коэффициенты $\{c_n\}$ подлежат определению. Теперь подставим (3.22) в (3.21), умножим слева на $\Phi_n^*(\xi)$ и проинтегрируем по ξ . В результате получается система линейных однородных алгебраических уравнений для F и набора коэффициентов $\{c_n\}$:

$$\sum_{m'} F_{nm'} c_{m'} = F c_n. \quad (3.23)$$

Ее можно получить из (3.21) и с помощью формализма Дирака на основе соотношения полноты (3.11) и переобозначений $F_{nn'} \equiv \langle n | \hat{F} | n' \rangle$, $c_n \equiv \langle n | F \rangle$.

Дифференциальное уравнение (3.21) и *матричное* уравнение (3.23) эквивалентны. В результате их решения получается один и тот же спектр F . Оператору \hat{F} теперь сопоставляется его матрица $F_{nn'}$ в G -представлении, а функции $\Psi_F(\xi)$ — упорядоченный набор коэффициентов $\{c_n\}$, т. е. G -представление абстрактного вектора Ψ_F гильбертова пространства.

Условием нетривиальной разрешимости системы (3.23) относительно $\{c_n\}$ является обращение в нуль ее детерминанта, т. е. уравнение для собственных значений F становится алгебраическим:

$$\|F_{nn'} - F\delta_{nn'}\| = 0. \quad (3.24)$$

С каждым значением F , найденным из (3.23), вычисляются наборы $\{c_n\}$, которые затем нормируются условием

$$\sum_n |c_n|^2 = 1.$$

В импульсном представлении, которое является непрерывным, матричное уравнение (3.23) превращается в *интегральное уравнение Фредгольма*, ядром которого является матрица $F_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} \equiv \langle \mathbf{p} | \hat{F} | \mathbf{p}' \rangle$:

$$\int F_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} c_F(\mathbf{p}') d^3 p' = F c_F(\mathbf{p}). \quad (3.25)$$

Матричная формулировка квантовой механики впервые была предложена в 1925 г. В. Гейзенбергом, который построил такую формальную схему квантовой механики, в которой вместо координат и скоростей микрочастиц фигурировали некоторые абстрактные алгебраические величины — матрицы. Связь между различными наблюдаемыми

величинами давалась весьма простыми правилами. Идея Гейзенберга была развита М. Борном и П. Йорданом. Так возникла «матричная механика». Вскоре после открытия уравнения Шредингера была показана математическая эквивалентность «матричной» и «волновой» формулировок, которые просто соответствуют различным представлениям векторов состояний и операторов (в этом легко убедиться, если сопоставить уравнения (3.21) и (3.23)).

Переход от одного представления к другому затрагивает вид как волновых функций, так и операторов. Неизменными, однако, остаются следующие фундаментальные величины и соотношения:

- нормировка волновых функций;
- ортогональность волновых функций;
- коммутационные соотношения между операторами (а, значит, соотношения неопределенностей и интегралы движения);
- собственные значения операторов.

Таким образом, вид представления не влияет на значения наблюдаемых характеристик исследуемой системы. Тем не менее, удачно выбранное представление часто позволяет значительно упростить решение конкретных задач.

3.5. Энергетическое и импульсное представления уравнения Шредингера

Рассмотрим временное уравнение Шредингера с некоторым гамильтонианом \hat{H} в координатном представлении:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\xi, t) = \hat{H} \Psi(\xi, t). \quad (3.26)$$

Если известны базис и спектр стационарного гамильтониана \hat{H}_0 (другого, чем \hat{H} , который может зависеть от времени):

$$\hat{H}_0 \varphi_n(\xi) = E_n \varphi_n(\xi), \quad (3.27)$$

то решение уравнения (3.26) можно искать в виде разложения по этому базису с зависящими от времени коэффициентами $c_{n'}(t)$:

$$\Psi(\xi, t) = \sum_{n'} c_{n'}(t) \varphi_{n'}(\xi). \quad (3.28)$$

Подставляя (3.28) в (3.26) и проецируя на φ_n , получаем энергетическое представление уравнения Шредингера (3.26) в базисе гамильтониана \hat{H}_0 :

$$i\hbar \frac{dc_n(t)}{dt} = \sum_{n'} H_{nn'} c_{n'}(t), \quad (3.29)$$

где $H_{nn'} \equiv \langle \varphi_n | \hat{H} | \varphi_{n'} \rangle$ — матричный элемент гамильтониана уравнения (3.26) по базису собственных функций гамильтониана уравнения (3.27). Система обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка (3.29) эквивалентна уравнению Шредингера (3.26) — дифференциальному уравнению второго порядка в частных производных.

В импульсном представлении временное уравнение Шредингера становится *интегро-дифференциальным*:

$$i\hbar \frac{dc_{\mathbf{p}}(t)}{dt} = \int H_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} c_{\mathbf{p}'}(t) d^3p', \quad (3.30)$$

где $H_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} \equiv \langle \mathbf{p} | \hat{H} | \mathbf{p}' \rangle$.

Энергетическое и импульсное представления стационарного уравнения Шредингера

$$\hat{H}\Psi(\xi) = E\Psi(\xi)$$

получаются соответственно из (3.23) и (3.25) при помощи замен $\hat{F} \rightarrow \hat{H}$, $F \rightarrow E$.

3.6. Матричная форма оператора производной по времени величины F

Рассмотрим квантовую систему с гамильтонианом \hat{H} . Как известно, оператор производной по времени физической величины F , характеризующей эту систему, содержит частную производную оператора \hat{F} по времени и коммутатор \hat{F} с \hat{H} (см. (1.107)). В G -представлении (для определенности — дискретном) соотношение (1.107) принимает вид:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dF}{dt} \right)_{nn'} &= \frac{\partial}{\partial t} F_{nn'} + \frac{1}{i\hbar} (\hat{F}\hat{H} - \hat{H}\hat{F})_{nn'} \stackrel{(3.16)}{=} \\ &= \frac{\partial}{\partial t} F_{nn'} + \frac{1}{i\hbar} \sum_{n''} (F_{nn''} H_{n''n'} - H_{nn''} F_{n''n'}), \end{aligned}$$

где для матричного элемента оператора \hat{A} введено обозначение $A_{nn'} \equiv \langle G_n | \hat{A} | G_{n'} \rangle$.

Если гамильтониан \hat{H} квантовой системы является стационарным ($\partial\hat{H}/\partial t = 0$), то в энергетическом E_n -представлении (в котором $H_{nn'} =$

$= E_n \delta_{nn'}$, где E_n — спектр оператора \hat{H}) матричный элемент оператора производной по времени физической величины F выражается через матричный элемент оператора самой этой величины и его частную производную по t :

$$\left(\frac{dF}{dt} \right)_{nn'} = \frac{\partial}{\partial t} F_{nn'} + \frac{1}{i\hbar} (E_{n'} - E_n) F_{nn'}. \quad (3.31)$$

Здесь $A_{nn'} \equiv \langle E_n | \hat{A} | E_{n'} \rangle$.

В качестве примера использования полученных результатов, запишем соотношение (3.31) применительно к оператору координаты (т. е. положим $\hat{F} = \mathbf{r}$ и учтем обращение в нуль частной производной \mathbf{r} по времени):

$$\left(\frac{d\mathbf{r}}{dt} \right)_{nn'} = \frac{1}{i\hbar} (E_{n'} - E_n) \mathbf{r}_{nn'}.$$

Замечая, что оператор скорости $\hat{\mathbf{v}} \equiv \frac{d\mathbf{r}}{dt}$ связан с оператором импульса соотношением (которое нетрудно получить из (1.107) с гамильтонианом \hat{H} в виде (1.82))

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{\hat{\mathbf{p}}}{m},$$

получаем полезное во многих приложениях соотношение между матричными элементами координаты и импульса:

$$\mathbf{p}_{nn'} = \frac{im}{\hbar} (E_n - E_{n'}) \mathbf{r}_{nn'}. \quad (3.32)$$

Соотношение (3.32) можно также получить прямыми вычислениями с использованием коммутационных соотношений и самосопряженности гамильтониана \hat{H} (см. [3] основной литературы, ч. 1), что является одним из свидетельств непротиворечивости матричного формализма.

3.7. Унитарные преобразования

Переход от одного представления к другому является частным случаем так называемого *унитарного преобразования*, которое осуществляется с помощью некоторого унитарного оператора \hat{U} :

$$|a'\rangle = \hat{U} |a\rangle. \quad (3.33)$$

Напомним определение унитарного оператора: $\hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1}$.

Для доказательства унитарности перехода от одного представления волновых функций к другому воспользуемся дираковской техникой. Коэффициенты $\langle G_m | F_n \rangle$ преобразования (3.13) образуют матрицу. Данная матрица унитарна:

$$\sum_n \langle G_m | F_n \rangle \langle G_{m'} | F_n \rangle^* = \langle G_m | \underbrace{\sum_n | F_n \rangle \langle F_n |}_{\hat{1}} | G_{m'} \rangle = \langle G_m | G_{m'} \rangle = \delta_{mm'}.$$

В соответствии с правилом преобразования (3.33) для *вектора* и определением обратного оператора получаем правило преобразования для *оператора* при унитарном преобразовании абстрактных векторов состояний (или волновых функций):

$$\boxed{\hat{F}' = \hat{U} \hat{F} \hat{U}^{-1}.} \quad (3.34)$$

На основании (3.33), (3.34) нетрудно показать, что при любых унитарных преобразованиях остаются неизменными следующие фундаментальные конструкции квантово-механической теории:

- средние значения физических величин;
- собственные значения операторов;
- скалярные произведения векторов в гильбертовом пространстве (а значит, ортогональность и нормировка);
- матричные элементы операторов;
- коммутационные соотношения между операторами (а значит, соотношения неопределенностей и интегралы движения).

Частным примером унитарных преобразований являются сдвиги и повороты системы координат (см. задачи 24 и 25 части 1 в [3]).

Унитарные преобразования важны потому, что в ряде случаев удачно выбранное преобразование позволяет существенно упростить решение задачи.

Канонические преобразования координат и импульсов в гамильтоновом формализме классической механики являются классическим аналогом унитарных преобразований.

3.8. Представления зависимости операторов и волновых функций от времени

Теория представлений имеет несколько аспектов. В предыдущих разделах рассматривались различные способы выбора переменной, от

которой, как от параметра, зависит волновая функция в фиксированный момент времени t : координаты, импульса, энергии и т.д. Здесь мы рассмотрим наиболее распространенные представления зависимости операторов и волновых функций от времени. В отличие от всех предыдущих случаев (см., например, (3.13)), соответствующие унитарные преобразования должны теперь явно содержать зависимость от времени.

Представление Шредингера

Если гамильтониан системы не зависит от времени, удобно пользоваться операторами, математическая форма которых также не зависит от времени. В этом случае изменение состояний и средних значений во времени связано лишь с зависимостью от времени волновых функций (в дираковском представлении — с «вращением» вектора состояния в гильбертовом пространстве «кет»-векторов). Такой способ описания эволюции системы во времени называется *представлением Шредингера*, и мы им пользовались в предыдущих главах. Операторы и волновые функции в представлении Шредингера будем отмечать индексом « S ».

Чтобы лучше понять суть представления Шредингера, введем оператор $\hat{U}_{ev}(t)$ эволюции квантовой системы во времени соотношением

$$\Psi_S(\xi, t) = \hat{U}_{ev}(t)\Psi_S(\xi, 0); \quad \hat{U}_{ev}(0) = \hat{1}, \quad (3.35)$$

где $\Psi_S(\xi, 0)$ — волновая функция системы в начальный момент времени $t_0 = 0$. Для определения явного вида $\hat{U}_{ev}(t)$ подставим волновую функцию в форме (3.35) во временное уравнение Шредингера с гамильтонианом \hat{H} . В результате получим «уравнение движения» для оператора эволюции:

$$i\hbar \frac{\partial \hat{U}_{ev}(t)}{\partial t} = \hat{H}\hat{U}_{ev}(t); \quad \hat{U}_{ev}(0) = \hat{1}. \quad (3.36)$$

Его формальное решение для случая независящего от времени гамильтониана имеет вид:

$$\hat{U}_{ev}(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}t\right). \quad (3.37)$$

Унитарность $\hat{U}_{ev}(t)$ очевидна.

Итак, если в момент времени $t = 0$ система находилась в состоянии $\Psi_S(\xi, 0)$, а физической величине F соответствовал оператор \hat{F} (будем обозначать его как \hat{F}_S), то в момент t оператор сохраняет тот же самый вид, а волновая функция получается из $\Psi_S(\xi, 0)$ путем унитарного преобразования (3.35). Соответственно среднее значение F тоже меняется с течением времени, и это изменение обусловлено исключительно зависимостью от времени волновой функции:

$$\langle F \rangle = \langle \Psi_S(\xi, t) | \hat{F}_S | \Psi_S(\xi, t) \rangle. \quad (3.38)$$

Представление Гейзенберга

Альтернативный представлению Шредингера метод описания временной эволюции квантовой системы, т. е. когда от времени зависят только операторы, но не волновые функции, называется *представлением Гейзенберга*. Волновым функциям и операторам в этом представлении будет приписываться индекс «H». Суть представления Гейзенберга проще всего понять, если попытаться ответить на вопрос — а нельзя ли получить то же самое среднее значение F в момент времени t , что и даваемое выражением (3.38), считая, что волновая функция остается той же, что и в момент $t = 0$ (обозначим ее через Ψ_H : $\Psi_H \equiv \Psi_S(\xi, 0)$)? Ответ на этот вопрос легко получить, если переписать правую часть в (3.38) с учетом (3.35), унитарности оператора $\hat{U}_{ev}(t)$ и нашего определения Ψ_H :

$$\langle F \rangle = \langle \Psi_H | \hat{U}_{ev}^{-1}(t) \hat{F}_S \hat{U}_{ev}(t) | \Psi_H \rangle = \langle \Psi_H | \hat{F}_H(t) | \Psi_H \rangle, \quad (3.39)$$

где мы ввели зависящий от времени оператор

$$\hat{F}_H(t) = \hat{U}_{ev}^{-1}(t) \hat{F}_S \hat{U}_{ev}(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}t\right) \hat{F}_S \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}t\right). \quad (3.40)$$

Соотношение (3.39) показывает, что, действительно, мы можем получить ту же самую информацию о физической величине F в момент времени t (т. е. ее среднее значение), считая, что волновая функция не изменяется со временем, а оператор этой величины меняется со временем согласно (3.40).

Выражение (3.40) дает закон преобразования операторов физических величин при переходе от представления Шредингера к представлению Гейзенберга в момент времени t , а закон преобразования волновых функций при таком переходе следует из (3.35):

$$\Psi_H(\xi) = \hat{U}_{ev}^{-1}(t) \Psi_S(\xi, t) \stackrel{(3.37)}{=} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}t\right) \Psi_S(\xi, t). \quad (3.41)$$

Итак, как уже говорилось, в представлении Гейзенберга изменение квантовых характеристик микросистемы с течением времени обусловлено зависимостью от времени операторов физических величин (в соответствии с (3.40)). При этом возникает вопрос, как же установить эту зависимость, если оператор эволюции неизвестен в явном виде? Операторное дифференциальное уравнение для оператора $\hat{F}_H(t)$ получается

дифференцированием (3.40) (в котором операторы \hat{F}_S и \hat{H} не зависят от t , поэтому все производные являются частными) по времени и имеет вид (проверить самостоятельно!):

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{F}_H(t) = \frac{1}{i\hbar} [\hat{F}_H(t), \hat{H}]. \quad (3.42)$$

В представлении Гейзенберга это уравнение заменяет временное уравнение Шредингера для волновой функции в представлении Шредингера.

Представление Гейзенберга редко используется в квантовой механике, однако оно очень удобно в квантовой теории поля.

Представление взаимодействия

Это представление удобно, когда на квантовую систему с гамильтонианом \hat{H}_0 действует внешнее (в общем случае, переменное во времени) поле. В этом случае полный гамильтониан задачи можно представить в виде суммы

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

где $\hat{V}(t)$ — оператор взаимодействия системы с полем (часто называемый оператором возмущения). Теперь уже гамильтониан $\hat{H}(t)$ зависит от времени и поэтому оператор эволюции не может быть представлен в таком простом виде, как в (3.37). Однако и в этом случае можно от волновой функции $\Psi_S(\xi, t)$ в шредингеровском представлении перейти к другому способу описания зависимости квантовых состояний от времени (называемому *представлением взаимодействия*). Для этого можно использовать оператор эволюции с гамильтонианом \hat{H}_0 , который имеет тот же вид, что и (3.37) с заменой $\hat{H} \rightarrow \hat{H}_0$. Таким образом, волновая функция в представлении взаимодействия $\Psi_{\text{int}}(\xi, t)$ получается из волновой функции в представлении Шредингера с помощью унитарного преобразования

$$\Psi_{\text{int}}(\xi, t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \Psi_S(\xi, t). \quad (3.43)$$

Для установления связи оператора \hat{F}_S с соответствующим оператором величины F в представлении взаимодействия (обозначим искомый оператор как $\hat{F}_{\text{int}}(t)$), определяемом преобразованием (3.43) для функций, потребуем, как и в случае перехода в гейзенберговское представление, чтобы среднее значение величины F в представлении взаимодействия

$$\langle F \rangle = \langle \Psi_{\text{int}}(t) | \hat{F}_{\text{int}}(t) | \Psi_{\text{int}}(t) \rangle \quad (3.44)$$

совпадало с таковым в представлении Шредингера (оно определено в (3.38)). Выражая из (3.43) функцию $\Psi_S(\xi, t)$ через $\Psi_{\text{int}}(\xi, t)$

$$\Psi_S(\xi, t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \Psi_{\text{int}}(\xi, t), \quad (3.45)$$

подставляя это выражение в (3.38) и сравнивая с (3.44), получаем правило перехода от представления Шредингера к представлению взаимодействия для операторов:

$$\hat{F}_{\text{int}}(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \hat{F}_S \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right). \quad (3.46)$$

Подставляя (3.45) во временное уравнение Шредингера для $\Psi_S(\xi, t)$ с гамильтонианом $\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t)$ и учитывая, что оператор \hat{H}_0 коммутирует с оператором $\exp\left\{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right\}$, получаем следующее уравнение Шредингера для $\Psi_{\text{int}}(\xi, t)$:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_{\text{int}}(\xi, t) = \hat{V}_{\text{int}}(t) \Psi_{\text{int}}(\xi, t), \quad (3.47)$$

где

$$\hat{V}_{\text{int}}(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \hat{V}(t) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right). \quad (3.48)$$

Как и следовало ожидать, это выражение для $\hat{V}_{\text{int}}(t)$ является частным случаем общей формулы (3.46) для операторов в представлении взаимодействия.

Уравнение движения для оператора в представлении взаимодействия получается дифференцированием выражения (3.46):

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{F}_{\text{int}} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{F}_{\text{int}}, \hat{H}_0]. \quad (3.49)$$

Преобразованиями, аналогичными описанным выше, можно установить и связь между представлениями взаимодействия и Гейзенберга для функций и операторов. Все эти представления физически эквивалентны, и каждое из них может быть использовано в качестве основы для построения формализма квантовой теории, хотя математическая техника для решения конкретных задач в каждом случае будет существенно различной. Как видно, представление взаимодействия является как бы промежуточным между шредингеровским и гейзенберговским представлениями: в нем зависимость операторов от времени такая же, как в представлении Гейзенберга с «полным» гамильтонианом \hat{H}_0 (который на самом деле является лишь первым слагаемым

в гамильтониане $\hat{H}(t)$, а зависимость волновой функции $\Psi_{\text{int}}(\xi, t)$ от времени определяется как в представлении Шредингера с «полным» гамильтонианом $\hat{V}_{\text{int}}(t)$ (который определяется лишь вторым слагаемым в истинном гамильтониане $\hat{H}(t)$ рассматриваемой квантовой системы). Удобство представления взаимодействия как раз и состоит в том, что иногда удается подходящим разделением полного гамильтониана \hat{H} на две части уравнение для операторов в представлении взаимодействия решить точно (выбирая выражение для \hat{H}_0 в достаточно простом, «решаемом» виде), а для решения уравнения (3.47) для волновой функции развить эффективные приближенные методы.

Приложение

А. Дельта-функция Дирака

Дельта-функция Дирака определяется как ядро «фильтрующего» интегрального оператора, который сопоставляет произвольной регулярной функции ее значение в нуле:

$$\boxed{\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) f(x) dx \stackrel{\text{def}}{=} f(0).} \quad (\text{A.1})$$

Определение (A.1) обобщается на 3-мерный случай:

$$\boxed{\int \delta(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \stackrel{\text{def}}{=} f(0).} \quad (\text{A.2})$$

В декартовых координатах δ -функция векторного аргумента связана с 1-мерной δ -функцией простым соотношением:

$$\boxed{\delta(\mathbf{r}) = \delta(x)\delta(y)\delta(z).} \quad (\text{A.3})$$

Напомним основные свойства δ -функции.

1. *Четность*: $\delta(-x) = \delta(x)$.
2. *n -я производная δ -функции* является ядром интегрального оператора, действующего согласно правилу:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta^{(n)}(x) f(x) dx = (-1)^n \left. \frac{d^n f(x)}{dx^n} \right|_{x=0}.$$

3. *Дифференцируемая функция $g(x)$ в аргументе δ -функции*:

$$\delta[g(x)] = \sum_i \frac{\delta(x - x_i)}{\left| \frac{dg(x)}{dx} \right|_{x=x_i}},$$

где x_i — i -й нуль функции $g(x)$. В частности,

$$\boxed{\delta(\alpha x) = \frac{\delta(x)}{|\alpha|}.} \quad (\text{A.4})$$

4. Аналитические представления δ -функции. Известны многочисленные аналитические представления δ -функции. Напомним наиболее распространенные интегральное

$$\boxed{\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ixq} dq} \quad (\text{A.5})$$

и три предельных представления:

$$\delta(x) = \lim_{a \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{\pi a}} \exp \left[-\frac{x^2}{a^2} \right];$$

$$\delta(x) = \lim_{a \rightarrow 0} \frac{1}{\pi} \frac{a}{x^2 + a^2};$$

$$\delta(x) = \lim_{a \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \frac{\sin ax}{x}.$$

Интеграл Фурье (A.5) допускает 3-мерное обобщение:

$$\boxed{\delta(\mathbf{r}) \stackrel{(\text{A.3})}{=} \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\mathbf{r}\mathbf{q}} d^3\mathbf{q}.} \quad (\text{A.6})$$

Б. Вырожденная гипергеометрическая функция

Рассмотрим так называемое вырожденное гипергеометрическое уравнение:

$$x \frac{d^2 y}{dx^2} + (b - x) \frac{dy}{dx} - ay = 0, \quad (\text{B.7})$$

где a и b — заданные комплексные параметры. Его *регулярное в нуле* решение называется вырожденной гипергеометрической функцией ${}_1F_1(a, b, x)$ и имеет следующее представление в виде степенного ряда:

$$y_{\text{reg}}(x) = {}_1F_1(a, b, x) = 1 + \frac{a}{b} \frac{x}{1!} + \frac{a(a+1)}{b(b+1)} \frac{x^2}{2!} + \dots \quad (\text{B.8})$$

При целых неположительных a ряд превращается в полином степени $-a$.

При $|x| \rightarrow \infty$ она имеет следующее асимптотическое представление:

$$\begin{aligned} {}_1F_1(a, b, x) \sim \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(b-a)} (-x)^{-a} {}_2F_0(a, a-b+1, -x^{-1}) + \\ + \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(a)} e^{-x} x^{a-b} {}_2F_0(b-a, 1-a, x^{-1}). \end{aligned}$$

Здесь

$${}_2F_0(a, b, x) = 1 + ab \frac{x}{1!} + a(a+1)b(b+1) \frac{x^2}{2!} + \dots$$

Введено стандартное обозначение для Γ -функции.

В. Полиномы Чебышева – Эрмита

Полиномы Чебышева – Эрмита являются регулярными в нуле решениями дифференциального уравнения

$$y'' - 2xy' + 2ny = 0, \quad n = 0, 1, \dots,$$

где n – их порядок.

Дадим здесь несколько различных их представлений:

1) формула Родрига:

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}; \quad (\text{В.9})$$

2) разложение по убывающим степеням x :

$$H_n(x) = (2x)^n - \frac{n(n-1)}{1} (2x)^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{1 \cdot 2} (2x)^{n-4} - \dots;$$

3) через вырожденную гипергеометрическую функцию:

$$H_{2m}(x) = (-1)^m \frac{(2m)!}{m!} {}_1F_1\left(-m, \frac{1}{2}, x^2\right);$$

$$H_{2m+1}(x) = (-1)^m \frac{(2m+1)!}{m!} 2x {}_1F_1\left(-m, \frac{3}{2}, x^2\right);$$

4) рекуррентная формула:

$$H_{n+1}(x) = 2xH_n(x) - 2nH_{n-1}(x); \quad H_0(x) = 1; \quad H_1(x) = 2x. \quad (\text{В.10})$$

Г. Функции Бесселя

Функциями Бесселя ν -го порядка называются регулярные в нуле решения дифференциального уравнения:

$$x^2 y'' + xy' + (x^2 - \nu^2)y = 0. \quad (\text{Г.11})$$

Дадим некоторые явные выражения для функций Бесселя:

1) разложение в ряд:

$$J_\nu(x) = \left(\frac{x}{2}\right)^\nu \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-x^2/2)^k}{k! \Gamma(\nu + k + 1)};$$

2) через вырожденную гипергеометрическую функцию:

$$J_\nu(x) = \frac{e^{-iz}}{\Gamma(1 + \nu)} \left(\frac{z}{2}\right)^\nu {}_1F_1\left(\nu + \frac{1}{2}, 2\nu + 1, 2iz\right).$$

Сферическая функция Бесселя

$$j_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} J_{l+\frac{1}{2}}(x), \quad l = 0, 1, \dots \quad (\text{Г.12})$$

выражается через элементарные, например,

$$j_0(x) = \frac{\sin x}{x}; \quad j_1(x) = \frac{\sin x}{x^2} - \frac{\cos x}{x}; \quad j_2(x) = \left(\frac{3}{x^3} - \frac{1}{x}\right) \sin x - \frac{3}{x^2} \cos x.$$

Функция Эйри $\text{Ai}(x)$ является регулярным решением уравнения

$$y'' - xy = 0 \quad (\text{Г.13})$$

и выражается через функции Бесселя порядков $\pm \frac{1}{3}$:

$$\text{Ai}(x) = \frac{1}{3} \sqrt{x} [I_{-1/3}(\zeta) - I_{1/3}(\zeta)]; \quad \text{Ai}(-x) = \frac{1}{3} \sqrt{x} [J_{-1/3}(\zeta) + J_{1/3}(\zeta)],$$

где $I_\nu(\zeta) = i^{-\nu} J_\nu(i\zeta); \quad \zeta = \frac{2}{3} x^{3/2}$.

Д. Присоединенные полиномы Лежандра

Присоединенными полиномами Лежандра $P_l^{|m|}(x)$, которые являются основными элементами сферических функций (см. раздел (2.4)), называются регулярные в точках $x = \pm 1$ решения дифференциального уравнения

$$(1 - x^2)y'' - 2xy' + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2}\right]y = 0,$$

$$l = 0, 1, \dots; \quad m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$$

на отрезке вещественной оси $x = [-1, +1]$. При $m = 0$ они совпадают с обычными полиномами Лежандра.

Формула Родрига:

$$P_l^{|m|}(x) = \frac{1}{2^l l!} (1 - x^2)^{|m|/2} \frac{d^{l+|m|}}{dx^{l+|m|}} (x^2 - 1)^l.$$

Е. Присоединенные полиномы Лагерра

Присоединенные полиномы Лагерра $L_n^{(\alpha)}(x)$ являются регулярными решениями следующего дифференциального уравнения в области $0 \leq x < \infty$:

$$xy'' + (\alpha + 1 - x)y' + ny = 0, \quad n = 0, 1, \dots$$

При $\alpha = 0$ они переходят в обычные полиномы Лагерра.

Дадим некоторые явные выражения для присоединенных полиномов Лагерра:

1) формула Родрига:

$$L_n^{(\alpha)}(x) = \frac{1}{n!} x^{-\alpha} e^x \frac{d^n}{dx^n} [x^{n+\alpha} e^{-x}];$$

2) через вырожденную гипергеометрическую функцию:

$$L_n^{(\alpha)}(x) = \frac{1}{n!} \frac{\Gamma(n + \alpha + 1)}{\Gamma(\alpha + 1)} {}_1F_1(-n, \alpha + 1, x).$$

Литература

Основная

1. Давыдов А.С. Квантовая механика / А.С. Давыдов. — М. : Наука, 1973. — 704 с.
2. Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики / Д.И. Блохинцев. — М. : Наука, 1983. — 664 с.
3. Копытин И.В. Задачи по квантовой механике : в 3 ч. / И.В. Копытин, А.С. Корнев. — Воронеж : Воронеж. гос. ун-т, 2008.

Дополнительная

1. Ландау Л.Д. Теоретическая физика : в 10 т. / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. — М. : Физматлит, 2001. — Т. 3. : Квантовая механика. Нерелятивистская теория. — 803 с.
2. Левич В.Г. Курс теоретической физики : в 2 т. / В.Г. Левич, Ю.А. Вдовин, В.А. Мямлин. — М. : Наука, 1971. — Т. 2. — 936 с.
3. Балашов В.В. Курс квантовой механики / В.В. Балашов, В.К. Долинов. — Ижевск : НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. — 336 с.

Учебное издание

**Копытин Игорь Васильевич,
Корнев Алексей Станиславович,
Манаков Николай Леонидович**

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ
Курс лекций для вузов
Часть 1

Редактор И.Г. Валынкина