

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Л. П. СУХАНОВ

Лекции по квантовой механике

Редакция от 23 января 2017 г.

Оглавление

1	Волновые свойства частиц	1
§1.	Волна де Бройля	1
§2.	Волновой пакет. Фазовая и групповая скорость волн, соответствующих свободной частице	2
§3.	Уравнение Шрёдингера. Оператор Гамильтона. Общее решение уравнения Шрёдингера в случае, когда гамильтониан не зависит от времени. Стационарное уравнение Шрёдингера	6
§4.	Статистическая интерпретация волновой функции. Стационарные состояния	8
2	Операторы физических величин	11
§1.	Условие нормировки волн де Бройля	11
§2.	Среднее значение координаты и импульса. Операторы координаты и импульса.	13
§3.	Постановка задачи на собственные функции и собственные значения операторов	15
3	Математический аппарат квантовой механики	17
§1.	Состояние и волновая функция. Принцип суперпозиции состояний. Дираковская формулировка квантовой механики. Вектор состояния.	17
§2.	Наблюдаемые и операторы физических величин. Линейные и эрмитовы операторы	22
§3.	Условие ортогональности и полноты для собственных функций операторов физических величин	27
§4.	Нормировка собственных функций на единицу и δ -функцию	32
4	Совместная измеримость физических величин	36
§1.	Условия одновременной измеримости физических величин. Коммутаторы.	36
§2.	Соотношение неопределённостей	39

5	Квантовая динамика частицы	41
§1.	Уравнение непрерывности для плотности вероятности. Плотность тока вероятности. Коэффициенты прохождения и отражения.	41
§2.	Оператор изменения во времени физической величины. Интегралы движения. Коммутаторы. Скобки Пуассона	43
§3.	Производная по времени операторов координаты и импульса частицы в потенциальном поле. Теоремы Эренфеста	46
6	Теория представлений	49
§1.	Матричные представления	49
§2.	Унитарное преобразование векторов состояний и операторов .	51
§3.	Координатное и импульсное представления	54
§4.	Оператор эволюции. Представление Шрёдингера и Гейзенберга. Уравнение Гейзенберга для операторов физических величин	59
7	Операторные методы в квантовой механике. Метод вторичного квантования	63
§1.	Операторы уничтожения и рождения в теории линейного гармонического осциллятора	63
§2.	Энергетрический спектр линейного гармонического осциллятора.	65
§3.	Построение собственных функций осциллятора в координатном представлении с помощью операторов рождения и уничтожения. Связь n -го состояния осциллятора с основным. . .	67
8	Угловой момент	70
§1.	Повороты и оператор углового момента. Изотропность пространства и сохранение углового момента в квантовой механике.	70
§2.	Коммутационные соотношения для оператора углового момента. Система собственных векторов операторов $\hat{\mathbf{j}}^2$ и \hat{j}_z . . .	72
§3.	Спин частицы. Матрицы Паули.	75
§4.	Оператор орбитального момента частицы в координатном представлении (декартовы и сферические координаты)	77
§5.	Сферические гармоники	79
9	Движение в центрально-симметричном поле	82
§1.	Центрально-симметричное поле. Гамильтониан частицы в сферических координатах. Разделение переменных в центрально-симметричном поле.	82
§2.	Уравнение для радиальной функции	83
10	Атом водорода	85
§1.	Атом водорода. Атомная система единиц	85

§2.	Энергетический спектр и радиальные волновые функции стационарных состояний атома водорода. Главное и радиальное квантовые числа	86
§3.	Кратность вырождения уровней. Кулоновское (случайное) вырождение	89
11	Квазиклассическое приближение	92
§1.	Критерий применимости квазиклассического приближения . .	92
1.1	Переход к уравнению Гамильтона-Якоби	92
§2.	Метод Вентцеля-Крамерса-Бриллюэна	95
2.1	Вид волновой функции в квазиклассическом приближении	95
2.2	Связь между двумя решениями, взятыми по разные стороны от точки поворота	98
§3.	Условие квантования Бора-Зоммерфельда	103
§4.	Фазовый объём, приходящийся на одно квантовое состояние .	106
§5.	Вероятность проникновения частицы через барьер в квазиклассическом приближении	106
12	Стационарная теория возмущений	109
§1.	Стационарная ТВ в случае невырожденных уровней энергии	110
1.1	Первое приближение теории стационарных возмущений	111
1.2	Энергетическая поправка второго приближения теории стационарных возмущений	112
1.3	Критерий применимости стационарной ТВ	114
§2.	Стационарное возмущение вырожденных уровней дискретного спектра. Секулярное уравнение	114
2.1	Правильные волновые функции нулевого приближения	115
§3.	Квазивырождение, случай двух близких уровней энергии . . .	116
13	Нестационарная теория возмущений	119
§1.	Нестационарное возмущение дискретного спектра. Переходы под влиянием возмущения, действующего в течение конечного времени	119
1.1	Метод вариации постоянных	120
1.2	Приближение или метод Дирака (1927 г.)	121
§2.	Вероятность перехода	122
§3.	Адиабатические и внезапные возмущения	122
3.1	Адиабатическое изменение возмущения	123
3.2	Внезапное включение возмущения	124
§4.	Переходы под влиянием постоянного во времени возмущения. «Золотое правило» Ферми	125
§5.	Переходы под действием периодического возмущения в дискретном и непрерывном спектрах	128

14 Основы релятивистской теории	130
§1. Уравнение Дирака (1928 г.) свободной релятивистской частицы	131
1.1 «Линеаризация корня»	132
1.2 Матрицы Дирака и их свойства	134
§2. Состояния с положительными и отрицательными энергиями .	135
§3. Уравнение Дирака заряженной релятивистской частицы в электромагнитном поле. Уравнение Паули	139
§4. Релятивистские поправки к уравнению Шрёдингера частицы во внешнем электромагнитном поле. Спин-орбитальное взаимодействие	142
15 Сложение моментов	148
§1. Сложение моментов	148
§2. Коэффициенты Клебша-Гордана. Полный угловой момент . .	149
16 Тождественные частицы	152
§1. Симметрия волновой функции системы тождественных частиц. Бозоны и фермионы	152
§2. Детерминант Слэтера. Принцип Паули	154
17 Атом гелия	155
§1. Атом гелия. Спиновые функции двух электронов. Пара- и ортосостояния	155
§2. Обменное взаимодействие	157
18 Сложный атом	160
§1. Вариационный принцип, вычисление энергии основного состояния	160
§2. Метод Хартри-Фока. Приближения центрального поля. Электронные конфигурации	162
§3. Интегралы движения в сложных атомах. Термы. Правила Хунда	165
§4. LS -связь. Тонкая структура уровней. Правило интервалов Ланде	167
§5. Гамильтониан сложного атома во внешнем магнитном поле .	168
§6. Эффекты Зеемана и Пашена-Бака	170
6.1 Слабое поле	170
6.2 Сильное поле	172
19 Теория рассеяния	174
§1. Постановка задачи рассеяния. Упругое рассеяние	174
§2. Амплитуда и сечение рассеяния	176
§3. Функция Грина задачи рассеяния. Интегральное уравнение задачи рассеяния	177

§4. Приближение Борна. Критерии применимости борновского приближения	179
А Задания первого семестра	181
Задание 1	181
Задание 2	185
В Задания второго семестра	187
Задание 1	187
С Сохранение векторного оператора Рунге-Ленца	188
Литература	191

Глава 1

Волновые свойства частиц

§1. Волна де Бройля

Развитие квантовой теории началось с того, что у света наряду с волновыми свойствами, характеризующимися длиной волны λ и частотой ω , были обнаружены также и корпускулярные. Значения для энергии E и импульса \mathbf{p} кванта света были установлены Эйнштейном¹ в 1905 г.

$$\begin{aligned} E &= \hbar\omega \\ \mathbf{p} &= \hbar\mathbf{k} \end{aligned} \tag{1.1.1}$$

Здесь $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-27}$ эрг·с – постоянная Планка, была впервые введена Планком² в 1900 г. для объяснения спектров испускания нагретых тел; \mathbf{k} – волновой вектор. В соотношениях (1.1.1) корпускулярные (E и \mathbf{p}) и волновые (ω и \mathbf{k}) свойства света связаны постоянной Планка.

Анализируя эти соотношения, де Бройль³ в 1923 г. выдвинул гипотезу о возможности их обобщения на всех массивные частицы (идея материальных волн или волн вещества). Иными словами, де Бройль предположил, что дуализм «волна-частица» должен быть свойственен не только свету, но и электронам и любым другим частицам («дуализм» означает двойственность).

Соответствующая частица и волновое число определяются при этом соотношениями, подобными эйнштейновским (1.1.1), т.е. длина де-бройлевской волны движущихся частиц будет равна

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi\hbar}{p} = \frac{h}{mv} \tag{1.1.2}$$

¹Альберт Эйнштейн (Albert Einstein, 1879-1955)

²Макс Планк (Max Planck, 1858-1947)

³Луи де Бройль (Louis de Broglie, 1892-1987)

Известно, что распространение фотонов (квантов света), т.е. распространение света с частотой ω и волновым вектором \mathbf{k} , описывается плоской волной

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = Ae^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)} \quad (1.1.3)$$

В выражении (1.1.3) заменим ω на \mathbf{k} , используя формулы (1.1.1)

$$\boxed{\Psi(\mathbf{r}, t) = Ae^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r} - Et)} \quad (1.1.4)}$$

Волновой функцией (1.1.4) фотона является световая волна; движущейся частице с энергией E и импульсом \mathbf{p} , согласно гипотезе де Бройля, соответствует волновая функция такого же вида (1.1.4) или *волны де Бройля*.

§2. Волновой пакет. Фазовая и групповая скорость волн, соответствующих свободной частице

Пусть свободная частица с энергией E и импульсом \mathbf{p} движется вдоль оси x , т.е. $\mathbf{p} \parallel \mathbf{x}$. Сопоставим движущейся частице волну де Бройля

$$\Psi(x, t) = Ae^{\frac{i}{\hbar}(px - Et)} \quad (1.2.1)$$

В ней поверхность постоянной фазы $\alpha = kx - \omega t$ перемещается с фазовой скоростью

$$v_{\text{ф}} = \frac{dx}{dt} = \frac{w}{k} = \frac{E}{p} \quad (1.2.2)$$

В нерелятивистском случае $E = p^2/2m$, следовательно

$$v_{\text{ф}} = \frac{p}{2m} = \frac{v}{2}$$

т.е. фазовая скорость не совпадает с классической скоростью частицы v . Более того, в релятивистском случае $p = Ev/c^2$, или

$$v_{\text{ф}} = \frac{E}{p} = \frac{c^2}{v} > c$$

Эти результаты говорят о том, что плоская монохроматическая волна принципиально не может описывать свободную частицу.

Чтобы выйти из этого положения и в то же время сохранить за частицами их волновые свойства, нашедшие блестящие экспериментальные подтверждения⁴, необходимо, не отказываясь от волны де Бройля, выработать более глубокий подход к описанию свободной частицы. На первых же порах

развития квантовой механики стали сопоставлять частицам не отдельные монохроматические волны, а набор волн, обладающий близкими частотами. Такой подход подсказывался ещё и тем обстоятельством, что наблюдаемые на опыте дифракционные линии электронных волн всегда характеризовались определённой шириной, т.е. дифрагировали как бы не одна, а ряд волн, очень близких друг к другу по частоте.

Кроме того, если использовать не отдельную монохроматическую волну, а набор волн с близкими частотами, то с их помощью всегда можно построить такой волновой пакет, результирующая амплитуда которого окажется заметно отличной от нуля лишь в некоторой небольшой области пространства, которую можно связать с местоположением частицы. Заметим, что плоская монохроматическая волна не локализована в пространстве, и потому она не может быть сопоставлена локализованному объекту, к каковому относится массивная частица.

Исходя из приведённых выше соображений, построим для описания движения частицы волновой пакет из непрерывной совокупности монохроматических плоских волн (1.1.3)

$$\Psi(x, t) = \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} A(k) e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega(k)t)} dk, \quad \Delta k \ll k_0 \quad (1.2.3)$$

Здесь k_0 – волновое число центра пакета, около которого сосредоточены волновые числа волн, образующих волновой пакет. Считаем, что $\Delta k \ll k_0$.

В отличие от (1.1.3), волновой пакет – это группа волн с различными (хотя и близкими) величинами волнового числа k , а значит, и частоты

$$\omega(k) = \omega(k_0) + \left(\frac{d\omega}{dk} \right) \Big|_{k_0} (k - k_0) + \dots \approx \omega_0 + \left(\frac{d\omega}{dk} \right) \Big|_{k_0} (k - k_0) \quad (1.2.4)$$

С помощью (1.2.4) и (1.2.3) найдём

$$\psi(x, t) \approx e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} dk A(k) e^{i(k - k_0) \left[x - \left(\frac{d\omega}{dk} \right) \Big|_{k_0} t \right]} \quad (1.2.5)$$

Т.е. волновая функция пакета есть плоская волна, отвечающая центру пакета (k_0, ω_0) , амплитуда которой зависит от координаты и времени лишь через комбинацию

$$x - \left(\frac{d\omega}{dk} \right) \Big|_{k_0} t$$

Поэтому для всех точек x и моментов времени t , связанных условием

$$x - \left(\frac{d\omega}{dk} \right) \Big|_{k_0} t = \text{const} \quad (1.2.6)$$

⁴Опыты Клинтон Девисона (Davisson) и Лестера Джермера (Germer) в 1927 г. по дифракции электронов, а также независимые опыты Джорджа Томсона (Thomson) в том же году.

амплитуда имеет одинаковое значение: волновой пакет движется как одно целое с групповой скоростью

$$v_{\text{гр}} = \frac{dx}{dt} = \left(\frac{d\omega}{dk} \right) \Big|_{k_0} = \left(\frac{dE}{dp} \right) \Big|_{p_0} \quad (1.2.7)$$

как в нерелятивистском случае, когда $E = p^2/2m$

$$v_{\text{гр}} = \frac{p_0}{m} = v$$

так и в релятивистском случае, когда $E = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$

$$v_{\text{гр}} = \frac{c^2 p}{2E} = \frac{c^2 \frac{E}{c^2} v}{E} = v$$

Таким образом, групповая скорость перемещения волнового пакета как целого точно совпадает со скоростью v движения соответствующей ему частицы.

Взяв $k - k_0 = \xi$ в качестве новой переменной интегрирования и считая $A(k)$ слабо меняющейся на ширине пакета функцией k , найдём, что $\Psi(x, t)$ может быть представлена с учётом (1.2.5) и (1.2.7) в виде

$$\Psi(x, t) \approx A(k_0) e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \int_{-\Delta k}^{+\Delta k} e^{i(x - v_{\text{гр}} t) \xi} d\xi$$

Выполняя интегрирование по ξ , найдём

$$\begin{aligned} \Psi(x, t) &= 2A(k_0) \frac{\sin[(x - v_{\text{гр}} t) \Delta k]}{x - v_{\text{гр}} t} e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \equiv \\ &\equiv B(x - v_{\text{гр}} t) e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \end{aligned} \quad (1.2.8)$$

Т.к. под знаком синуса стоит малая величина Δk ($\Delta k \ll k_0$), то *амплитуда волнового пакета* $B(x - v_{\text{гр}} t)$ будет медленно меняющейся функцией координаты и времени, поэтому её можно рассматривать как огибающую почти монохроматической волны, а $(k_0 x - \omega_0 t)$ – как её фазу. Причём эта огибающая, как было показано выше, перемещается в пространстве с групповой скоростью $v_{\text{гр}}$.

Определим координату x , где амплитуда $B(x - v_{\text{гр}} t)$ имеет максимум. Очевидно, искомый максимум будет находиться в точке

$$x = v_{\text{гр}} t$$

т.е. максимум амплитуды отвечает выбору $\text{const} = 0$ в (1.2.6). График функции $\text{Re}(\Psi(x, 0))$ представлен на [рис. 1.1](#).

При $t = 0$ своего наибольшего значения $B(0) = 2A\delta k$ амплитуда достигает в точке $x = 0$. Во всех остальных точках, соответствующих локальным

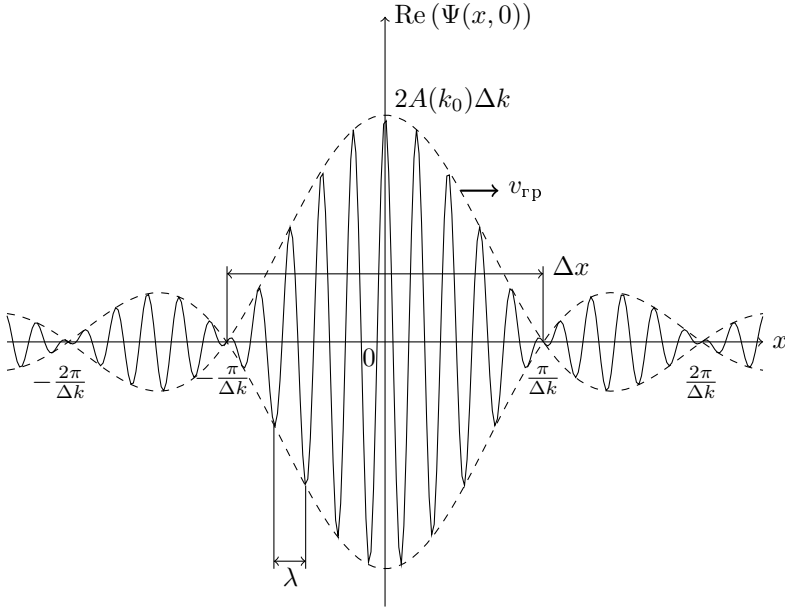


Рис. 1.1: Форма волнового пакета при $t = 0$.

максимумам, амплитуда будет существенно меньше. Таким образом, волновой пакет можно считать локализованным в области абсолютного максимума, т.е. в области шириной $\Delta x = 2\pi/\Delta k$ (см. график). Т.к. $k_0 \gg \Delta k$, то для длины волны имеем

$$\lambda = \frac{2\pi}{k_0} \ll \frac{2\pi}{\Delta k} = \Delta x$$

т.е. длина де-бройлевской волны многократно укладывается на ширине пакета.

В силу модельного характера описания волнового пакета (1.2.3), т.е. принятия модельных соображений относительно зависимостей $\omega(k)$ и $A(k)$, запишем соотношение между разбросом Δk волновых чисел и шириной области пространственной локализации пакета Δx по порядку величины:

$$\Delta x \cdot \Delta k \approx 1^5 \quad (1.2.9)$$

⁵Это соотношение справедливо для описания волнового процесса произвольной природы. Например, тот, кто знаком с радиофизикой, знает, что для посылки короткого радиосигнала (малое Δx) требуется широкий набор волн различной длины. Поэтому такой сигнал будет принят приёмниками, настроенными на различные волны. Напротив, если мы желаем, чтобы его принимали приёмники, настроенные лишь определённым образом, то необходимо посылать достаточно длинные, почти монохроматические сигналы.

Используя равенства (1.1.1) для группы волн де Бройля получим из (1.2.9) соотношение

$$\Delta p \cdot \Delta x \approx \hbar \quad (1.2.10)$$

Это соотношение было впервые установлено Гайзенбергом⁶ в 1927 г. Его принято называть *соотношением неопределённостей Гайзенберга*: «чем точнее определено положение, тем менее точно известен импульс, и наоборот». Таким образом, не существует состояния, в котором частица одновременно имела бы определённые значения координаты и импульса. Следовательно, теряет смысл понятие траектории микрочастицы, подразумевающее определение в каждый момент времени значений координаты и скорости (или импульса). Соотношение неопределённостей есть следствие и математическое выражение корпускулярно-волнового дуализма природы материи. Мы не можем в любой момент времени t приписать частице определённое положение \mathbf{r} . Вместо этого мы вводим волновую функцию частицы $\Psi(\mathbf{r}, t)$.

§3. Уравнение Шрёдингера. Оператор Гамильтона. Общее решение уравнения Шрёдингера в случае, когда гамильтониан не зависит от времени. Стационарное уравнение Шрёдингера

Гипотеза де Бройля, согласно которой каждой частице сопоставляется волна, вскоре была развита, и на её основе была создана новая механика. Действительно, если есть волны, то должно быть и волновое уравнение. Поэтому надо было найти такое динамическое уравнение, которое описывало бы распространение волн де Бройля в пространстве и времени, т.е. эволюцию волновой функции $\Psi(\mathbf{r}, t)$. Ясно, что это уравнение не может быть выведено из предыдущих теорий, наоборот, их результаты должны получаться из решений искомого уравнения как предельные случаи. Шрёдингер⁷ в 1926 г. фактически постулировал волновое уравнение, следуя оптико-механической аналогии Гамильтона⁸ и идее волн де Бройля

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}, t) \right\} \Psi(\mathbf{r}, t), \quad (1.3.1)$$

позже названное *временным* (нестационарным) уравнением Шрёдингера (УШ). Выражение в фигурных скобках интерпретируется как оператор пол-

⁶Вернер Карл Гейзенберг (Werner Karl Heisenberg, 1901-1976)

⁸Эрвин Шрёдингер (Erwin Schrödinger, 1887-1961)

⁸Уильям Роуэн Гамильтон (William Rowan Hamilton, 1805-1865)

ной нерелятивистской энергии, или оператор Гамильтона (гамильтониан):

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + U(\mathbf{r}, t) \\ i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, t)\end{aligned}\tag{1.3.2}$$

Пусть оператор Гамильтона не зависит явно от времени, т.е.

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = \frac{\partial U}{\partial t} = 0$$

В классической механике это означало бы, что функция Гамильтона постоянна во времени и равна полной энергии системы (интеграл движения). В квантовой механике в этом случае явная зависимость от времени может быть только у волновой функции (ВФ) $\Psi(\mathbf{r}, t)$, причём можно искать решение (1.3.2) методом разделения пространственных и временных переменных:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \cdot \varphi(t)\tag{1.3.3}$$

Тогда, поставив такую функцию (1.3.3) в УШ (1.3.2), получим

$$i\hbar \psi(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial t} \varphi(t) = \varphi(t) \hat{H} \psi(\mathbf{r})$$

Поделив обе части на ВФ (1.3.3), придём к соотношению

$$i\hbar \frac{\partial \varphi / \partial t}{\varphi(t)} = \frac{\hat{H} \psi(\mathbf{r})}{\psi(\mathbf{r})}\tag{1.3.4}$$

Левая часть полученного соотношения зависит только от времени t , а правая – только от пространственных переменных \mathbf{r} . Поскольку время и пространственные переменные независимы, то для произвольных t и \mathbf{r} равенство возникает лишь в случае, когда обе части по отдельности равны одной и той же постоянной величине E . Как следует из (1.3.4), в этом случае мы приходим к двум уравнениям, определяющим отдельно функции $\varphi(t)$ и $\psi(\mathbf{r})$:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi(t) = E \varphi(t)\tag{1.3.5}$$

$$\boxed{\hat{H} \psi(\mathbf{r}) \equiv \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right\} \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r})}\tag{1.3.6}$$

Первое из этих уравнений имеет решение

$$\varphi(t) = C e^{-iEt/\hbar}$$

где C – постоянная интегрирования, определяемая из начальных условий $C = \varphi(0)$. Координатная часть $\psi(\mathbf{r})$ ВФ (1.3.3) удовлетворяет *стационарному* уравнению Шрёдингера. Входящая в него постоянная разделения переменных E имеет размерность энергии. С точки зрения уравнений математической физики, стационарное УШ есть частный случай задачи Штурма-Лиувилля⁹ на собственные значения гамильтониана и отвечающие им собственные функции, т.е. собственные пары $\{E_k, \psi_k(\mathbf{r})\}$. Таким образом, константа разделения E является собственным значением гамильтониана, а по физическому смыслу соответствует дискретным значениям полной энергии системы. Термин «стационарные состояния» означает состояния с определённой энергией.

§4. Статистическая интерпретация волновой функции. Стационарные состояния

В отличие от уравнения Ньютона¹⁰, из которого находится наблюдаемая траектория $\mathbf{r}(t)$ материальной точки, из уравнения Шрёдингера находят в общем случае комплексную, т.е. ненаблюдаемую, волновую функцию $\Psi(\mathbf{r}, t)$ квантовой системы. Тем не менее, как будет показано ниже, с её помощью можно вычислить значения всех измеримых величин. Сразу же после открытия УШ, Борн¹¹ (1926 г.) дал статистическую интерпретацию ВФ $\Psi(\mathbf{r}, t)$.

Величина

$$dP = \Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t) dv \equiv |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 dv \quad (1.4.1)$$

представляет вероятность нахождения частицы в момент времени t в элементе объёма dv в окрестности точки \mathbf{r} . Интенсивность волны

$$|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = \frac{dP}{dv} = \rho(\mathbf{r}, t) \quad (1.4.2)$$

интерпретируется как плотность вероятности нахождения частицы в точке \mathbf{r} в момент времени t . Тогда ВФ $\Psi(\mathbf{r}, t)$ – амплитуда плотности вероятности, или просто *амплитуда вероятности*. Если произвести интегрирование (1.4.1) по всему бесконечному объёму, то мы получим вероятность достоверного события обнаружить частицы где-либо в пространстве, равную, очевидно, единице:

$$\int |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 dv = 1 \quad (1.4.3)$$

Это условие называется *условием нормировки*, а функция Ψ , удовлетворяющая этому условию, называется *нормированной* ВФ. Для выполнимости

⁹Жак Шарль Франсуа Штурм (Jacques Charles François Sturm, 1803-1855); Жозеф Лиувилль (Joseph Liouville, 1809-1882)

¹⁰Исаак Ньютон (Isaac Newton, 1643-1727)

¹¹Макс Борн (Max Born, 1882-1970)

такой нормировки, интеграл от $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$ должен существовать (говорят, что функция Ψ должна быть квадратично интегрируема). Соотношение (1.4.3) выполняется для волнового пакета (1.2.3), но не выполняется для волны де Бройля (1.1.4): интеграл

$$\int |\Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t)|^2 dv = |A|^2 \int dv$$

не сходится. В дальнейшем мы дадим рациональную нормировку и для этого случая.

Нормировка имеет смысл лишь постольку, поскольку она сохраняется во времени, т.е. равенство (1.4.3) должно иметь силу для всех моментов времени, т.е. вероятность найти частицу где-либо в пространстве не должна зависеть от времени, т.е.

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \rho(\mathbf{r}, t) dv = 0$$

Упражнение 1. *Строго доказать, что $\Psi(\mathbf{r}, t)$ удовлетворяет волновому уравнению (1.3.1)*

Вероятностное толкование приводит к определённым требованиям для $\Psi(\mathbf{r}, t)$: она должна быть (i) однозначной, (ii) конечной и (как правило, исключение: задача 4с из 1-го задания) (iii) непрерывно дифференцируемой¹² функцией. Такими же свойствами должна обладать функция $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$.

Если вернуться к анализу стационарного УШ (1.3.6), то на ВФ $\psi(\mathbf{r})$, как на решение задачи Штурма-Лиувилля, должны быть наложены условия i-iii с учётом её нормировки

$$\|\psi\| \equiv \int |\psi(\mathbf{r})|^2 dv = 1 \quad (1.4.4)$$

а также она должна удовлетворять заданным граничным условиям. Для временной части ВФ (1.3.3) имеем: $|\varphi(t)|^2 = |C|^2$. Всегда можно положить $C = 1$, т.е. условия нормировки (1.4.3) и (1.4.4) определяются интегрированием по пространственным переменным. Таким образом, в случае, когда \hat{H} не зависит от времени, состояние с определённой и сохраняющейся во времени энергией E (стационарное состояние) описывается волновой функцией

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

где $\hat{H}\psi_E(\mathbf{r}) = E\psi_E(\mathbf{r})$. Волновая функция стационарного состояния зависит от времени, но эта зависимость входит только через фазу волны.

¹²т.е. $\Psi(\mathbf{r}, t) \in C^1(\Omega)$ во всей области изменения её аргументов Ω

В заключение важно отметить, что статистическое описание характерно не для пучка частиц, а для каждой отдельной частицы. Например, в 1949 г. советские физики Л. Биберман, Н. Сушкин и В. Фабрикант¹³ прямыми опытами для электронов доказали, что при малых интенсивностях пучка волновые свойства электронов не исчезают. Следовательно, $\Psi(\mathbf{r}, t)$ следует рассматривать как синтез волновых, корпускулярных и статистических представлений о микрообъекте.

¹³Валентин Александрович Фабрикант (1907-1991), Леонид Михайлович Биберман (1915-1998), Н.Г.(?) Сушкин (?)

Глава 2

Операторы физических величин

§1. Условие нормировки волн де Бройля

Согласно гипотезе де Бройля, состояние свободной частицы с импульсом \mathbf{p} описывается плоской волной (волной де Бройля)

$$\Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t) = A e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r} - Et)} \quad (2.1.1)$$

Коэффициент A должен быть определён из условия нормировки волновой функции (1.4.3). Однако, рассматривая свободную частицу во всём пространстве, выше мы убедились, что нормировочный интеграл расходится. Это одна из трудностей квантовой механики.

Проблему расходимости нормировочного интеграла можно решить следующим образом. Рассмотрим интеграл по бесконечному объёму от двух волн де Бройля с импульсами \mathbf{p}' и \mathbf{p} :

$$\int \Psi_{\mathbf{p}'}^*(\mathbf{r}, t) \Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{v} = |A|^2 e^{\frac{i}{\hbar}(E' - E)t} \int e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} - \mathbf{p}')\mathbf{r}} d\mathbf{v}$$

Интеграл в правой части этого равенства определён в классе обобщённых функций через трёхмерную δ -функцию Дирака¹. Основные свойства δ -функции:

- $\delta\mathbf{r} = \delta(x) \cdot \delta(y) \cdot \delta(z)$
- $\delta(\alpha x) = \frac{1}{|\alpha|} \delta(x)$, где $\alpha \neq 0$ – произвольная постоянная, см. § 5 т. III Л.Л..

¹Поль Дирак (Paul Dirac, 1902-1984)

- $f(x)\delta(x-a) = f(a)\delta(x-a)$

Применяя первые два свойства, получим:

$$\int e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}-\mathbf{p}')\mathbf{r}} d\mathbf{v} \equiv (2\pi)^3 \delta\left(\frac{\mathbf{p}-\mathbf{p}'}{\hbar}\right) = (2\pi\hbar)^3 \delta(\mathbf{p}-\mathbf{p}')$$

Откуда, с помощью третьего свойства, следует

$$\int \Psi_{\mathbf{p}'}^*(\mathbf{r}, t) \Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{v} = |A|^2 e^{\frac{i}{\hbar}(E'-E)t} (2\pi\hbar)^3 \delta(\mathbf{p}-\mathbf{p}') = |A|^2 (2\pi\hbar)^3 \delta(\mathbf{p}-\mathbf{p}')$$

Выбирая нормировочный множитель $A = 1/(2\pi\hbar)^{3/2}$, получим для волны де Бройля (2.1.1)

$$\Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r}-Et)} \quad (2.1.2)$$

а для нормировочного соотношения

$$\int \Psi_{\mathbf{p}'}^*(\mathbf{r}, t) \Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{v} = \delta(\mathbf{p}-\mathbf{p}') \quad (2.1.3)$$

Соотношение (2.1.3) называется условием нормировки волн де Бройля на δ -функцию.

Если $\mathbf{p} = \mathbf{p}'$, то правая часть (2.1.3) обращается в бесконечность. В этом смысле, как уже ранее было указано, интеграл от квадрата модуля волны де Бройля расходится. Волна де Бройля $\Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t)$ – это волновая функция состояния, которое не может быть осуществлено (состояние свободного движения частицы со строго определённым импульсом \mathbf{p}). Поэтому нет причин беспокоиться, что волна де Бройля не может быть нормирована на единицу.

Однако, из волн де Бройля можно построить волновой пакет

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \int d^3p C(\mathbf{p}) \Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t) \quad (2.1.4)$$

с весовой функцией $C(\mathbf{p})$. Зная $\Psi(\mathbf{r}, t)$, можно найти соответствующую ей функцию $C(\mathbf{p})$, т.к. $C(\mathbf{p})$ – это, по существу, Фурье-образ волновой функции $\Psi(\mathbf{r}, t)$. Действительно:

$$\begin{aligned} \int \Psi_{\mathbf{p}'}^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{v} \Big|_{(2.1.4)} &= \int d^3p C(p) \int \Psi_{\mathbf{p}'}^*(\mathbf{r}, t) \Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{v} \Big|_{(2.1.3)} = \\ &= \int d^3p C(\mathbf{p}) \cdot \delta(\mathbf{p}-\mathbf{p}') = C(\mathbf{p}') \end{aligned}$$

Таким образом,

$$C(\mathbf{p}) = \int \Psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{v} \quad (2.1.5)$$

Для преобразования Фурье справедливо равенство

$$\int |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 dv = \int |c(\mathbf{p})|^2 d^3p \quad (2.1.6)$$

Упражнение 1. Доказать (2.1.6).

Поэтому, если волновой пакет (2.1.4) нормирован на единицу в координатном пространстве соотношением (1.4.3), то и для весовой функции $C(\mathbf{p})$ выполняется условие нормировки

$$\int |C(\mathbf{p})|^2 d^3p = 1 \quad (2.1.7)$$

в импульсном пространстве. При нормировке (2.1.7) подынтегральное выражение можно интерпретировать как вероятность найти импульс частицы в интервале $(\mathbf{p}, \mathbf{p} + d\mathbf{p})$. Тогда $C(\mathbf{p})$ – это ВФ в импульсном пространстве, т.е. амплитуда вероятности того, что частица, волновая функция которой задана волновым пакетом, обладает импульсом \mathbf{p} .

§2. Среднее значение координаты и импульса. Операторы координаты и импульса.

Поведение частиц в микромире описывается волновой функцией $\Psi(\mathbf{r}, t)$, которая носит вероятностный характер, причём даже в том случае, когда описываемая ею система состоит всего лишь из одной-единственной частицы. В связи с этим квантовая механика позволяет определить лишь средние значения физических величин независимо от того, имеется много или одна микрочастица. В квантовой механике каждой физической (*наблюдаемой*) величине F ставится в соответствие оператор \hat{F} , действующий в пространстве волновых функций $\Psi(\mathbf{r}, t)$, описывающих состояния физической системы. При этом оператор \hat{F} определяется через среднее значение соответствующей ему величины $\langle F \rangle$ в состоянии с волновой функцией $\Psi(\mathbf{r}, t)$ следующим образом:

$$\langle F \rangle = \langle \hat{F} \rangle_\Psi \equiv \int \Psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{F} \Psi(\mathbf{r}, t) dv^2 \quad (2.2.1)$$

где $\langle \hat{F} \rangle_\Psi$ понимается в смысле квантово-механического среднего, при условии, что $\int \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) dv = 1$. При таком определении оператора его квантовое среднее значение совпадает с наблюдаемым значением $\langle F \rangle$ физической величины F в состоянии $\Psi(\mathbf{r}, t)$.

С точки зрения теории вероятности, среднее значение для некоторой функции $F(\mathbf{r})$ координаты частицы есть её математическое ожидание

²Здесь, согласно общему правилу, оператор действует на функцию, стоящую справа от него.

$$\begin{aligned}
\langle F(\mathbf{r}) \rangle &= \int F(\mathbf{r}) \, dp = \int F(\mathbf{r}) \underbrace{\rho(\mathbf{r}, t) \, dv}_{dP} \Big|_{(1.4.1) \text{ и } (1.4.2)} = \\
&= \int F(\mathbf{r}) |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 \, dv = \int \Psi^*(\mathbf{r}, t) F(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}, t) \, dv
\end{aligned} \tag{2.2.2}$$

Аналогично, для среднего значения некоторой функции $F(\mathbf{p})$ (с учётом вероятностной интерпретации для функции $C(\mathbf{p})$ предыдущего параграфа) получим

$$\langle F(\mathbf{p}) \rangle = \int F(\mathbf{p}) |c(\mathbf{p})|^2 \, d^3p = \int c^*(\mathbf{p}) F(\mathbf{p}) c(\mathbf{p}) \, d^3p \tag{2.2.3}$$

Примем $F(\mathbf{r}) = \mathbf{r}$ – координатный радиус-вектор. Тогда среднее значение координаты частицы есть

$$\langle \mathbf{r} \rangle|_{(2.2.2)} = \int \Psi^*(\mathbf{r}, t) \mathbf{r} \Psi(\mathbf{r}, t) \, dv \Big|_{(2.2.1)} = \langle \hat{\mathbf{r}} \rangle_\Psi \equiv \int \Psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{\mathbf{r}} \Psi(\mathbf{r}, t) \, dv$$

Следовательно:

$$\boxed{\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}} \tag{2.2.4}$$

В координатном пространстве (*координатном представлении*) оператор координаты совпадает с самим значением координаты частицы. Аналогичное равенство имеет место для произвольных функций координат частицы и её оператора, например для оператора потенциальной энергии в гамильтониане:

$$\hat{U}(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r}) \tag{2.2.5}$$

Из общего определения оператора (2.2.1) для оператора импульса частицы \mathbf{p} и его среднего значения $\langle \mathbf{p} \rangle$ с помощью (2.2.3) можно написать равенства

$$\langle \mathbf{p} \rangle|_{(2.2.3)} = \int d^3p |C(\mathbf{p})|^2 \mathbf{p} \Big|_{(2.2.1)} = \int dv \Psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{\mathbf{p}} \Psi(\mathbf{r}, t) \tag{2.2.6}$$

Преобразуем левую часть (2.2.6):

$$\langle \mathbf{p} \rangle = \int d^3p C^*(\mathbf{p}) \mathbf{p} C(\mathbf{p}) \Big|_{(2.1.5)} = \int d^3p C^*(\mathbf{p}) \left(\int dv \mathbf{p} \Psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) \right)$$

Для волны де Бройля (2.1.2) справедливо соотношение

$$\mathbf{p} \Psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}, t) = i\hbar \nabla \Psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}, t)$$

с учётом которого

$$\langle \mathbf{p} \rangle = \int d^3p C^*(\mathbf{p}) \left(i\hbar \int d\mathbf{r} \Psi(\mathbf{r}, t) \nabla \Psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}, t) \right)$$

Возьмём интеграл в круглых скобках по частям:

$$\int d\mathbf{r} \Psi(\mathbf{r}, t) \nabla \Psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r} \nabla (\Psi(\mathbf{r}, t) \Psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}, t)) - \int d\mathbf{r} \Psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}, t) \nabla \Psi(\mathbf{r}, t)$$

Используем $\Psi(\mathbf{r}, t)|_{r \rightarrow \infty} \rightarrow 0$ в силу квадратичной интегрируемости $\Psi(\mathbf{r}, t)$ (см. (1.4.3))

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p} \rangle &= \int d^3p C^*(\mathbf{p}) \left(\int d\mathbf{r} \Psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}, t) (-i\hbar \nabla) \Psi(\mathbf{r}, t) \right) = \\ &= \int d\mathbf{r} \underbrace{\int d^3p C^*(\mathbf{p}) \Psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}, t)}_{\Psi^*(\mathbf{r}, t) \text{ из (2.1.4)}} (-i\hbar \nabla) \Psi(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r} \Psi^*(\mathbf{r}, t) (-i\hbar \nabla) \Psi(\mathbf{r}, t) \end{aligned}$$

Сравнивая полученное выражение с правой частью (2.2.6), получим вид оператора импульса частицы \mathbf{p} в координатном представлении:

$$\boxed{\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla} \quad (2.2.7)$$

При переходе от классической к квантовой механике мы теряем однозначность определения \mathbf{r} и \mathbf{p} , но приобретаем взаимосвязи между этими физическими величинами. В классической физике траектория и импульс точно определены и не связаны друг с другом (являются независимыми переменными). В квантовой механике как траектория, так и импульс точно не определены, но их распределения – амплитуды вероятностей $\Psi(\mathbf{r}, t)$ и $C(\mathbf{p})$ – связаны друг с другом.

§3. Постановка задачи на собственные функции и собственные значения операторов

Для волны де Бройля справедливо соотношение

$$\hat{\mathbf{p}} \Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{p} \Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t) \quad (2.3.1)$$

которое является частным случаем задачи на собственные значения и собственные функции (пары) в квантовой механике.

Пусть $\mathbf{q} \equiv (q_1, \dots, q_n)$ – конфигурационное пространство (пространство обобщённых координат физической системы), \mathbf{q} – действительный вектор. Задача о поиске функций $\psi_f(\mathbf{q})$ удовлетворяющих уравнению обобщённого вида

$$\hat{F}\psi_f(\mathbf{q}) = f\psi_f(\mathbf{q}), \quad (2.3.2)$$

называется задачей о нахождении собственных значений f оператора \hat{F} и отвечающих им собственных функций $\psi_f(\mathbf{q})$. Набор всех значений $\{f\}$ называется *спектром оператора \hat{F}* .

Если спектр дискретен, т.е. $\{f\} = f_1, f_2, \dots, f_n, \dots$, то пользуются обозначением $\psi_{f_n}(\mathbf{q}) \equiv \psi_n(\mathbf{q})$. Тогда

$$\hat{F}\psi_n(\mathbf{q}) = f_n\psi_n(\mathbf{q}) \quad (2.3.3)$$

Однако спектр может быть и непрерывным. В частности, в одномерном случае (2.3.1) спектром оператора импульса \mathbf{p} является вся действительная ось: $p \in (-\infty, +\infty)$.

Глава 3

Математический аппарат квантовой механики

§1. Состояние и волновая функция. Принцип суперпозиции состояний. Дираковская формулировка квантовой механики. Вектор состояния.

В квантовой механике понятие *состояния* шире понятия волновой функции, хотя бы потому, что иногда состояние может и не описываться полностью волновой функцией. Например, состояния движущейся частицы описывается ВФ $\Psi(\mathbf{r}, t)$. Однако, у частицы могут быть и внутренние степени свободы (или внутренние динамические переменные). В описании состояния фотона – элементарной составляющей луча света – присутствует ещё и поляризация. функция, которая описывает такое состояние не сводится к координатной. Поэтому каждому динамическому состоянию квантовой системы, к том числе не имеющей классических аналогов, будем в дальнейшем сопоставлять некоторый комплексный вектор в абстрактном пространстве. Согласно Дираку (1938 г.), будем обозначать *вектор состояния* символом $|\cdots\rangle$. Внутри скобок ставятся буквы или цифры, характеризующие это состояние, например $|\mathbf{r}\rangle$, $|\mathbf{p}\rangle$, $|E\rangle$, $|nlm_l\rangle$ и т.д. «Начинка» скобок, как правило, состоит из *квантовых чисел* (значений динамических переменных, характеризующих состояния системы). В общей квантовой теории эти символы играют ту же роль, что и волновые функции в волновой механике. Более того, теперь в понятие состояния кроме состояний движения, описываемых переменными пространства, могут входить и зависимости от всех внутренних переменных, не относящихся к движению.

Каким должно быть векторное пространство состояний? Прежде всего оно должно соответствовать основополагающему принципу квантовой механики (или одному из её постулатов) – *принципу суперпозиции состояний*. На языке волновых функций этот принцип можно сформулировать следующим образом:

Утверждение 1 (II постулат квантовой механики). *Если квантовая система может находиться в состояниях, описываемых волновыми функциями Ψ_1 и Ψ_2 , то она может находиться и в состоянии Ψ , описываемом их линейной комбинацией:*

$$\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2, \quad c_1, c_2 \in \mathbb{C}$$

где c_1, c_2 – произвольные (с точностью до условия нормировки) комплексные числа.

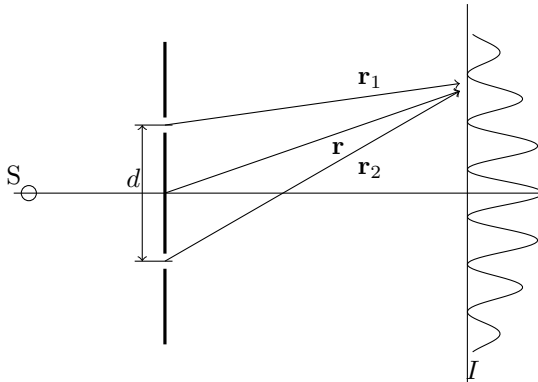


Рис. 3.1: К вопросу о суперпозиции состояний.

Этот постулат имеет много наблюдаемых следствий. Одно из них, а именно прохождение электрона через две близко расположенных щели ($\lambda_{д.б.} = \frac{h}{p} \lesssim d$), обсуждается чаще других (см. [рис. 3.1](#)). Монохроматический пучок электронов падает на экран слева, проходит сквозь щели в перегородке и затем регистрируется на экране (или фотопластинке) справа. Если поочередно закрыть каждую из щелей, то на экране справа мы увидим изображение открытой щели. Но если открыть обе щели одновременно, то вместо изображения двух щелей на фотографии видна система интерференционных полос. Результаты этого опыта можно объяснить, если предположить, что электрон, проходящий через две открытые щели, находится в некотором состоянии суперпозиции

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = [\psi_1(\mathbf{r}_1) + \psi_2(\mathbf{r}_2)] e^{-iEt/\hbar} \quad (3.1.1)$$

Здесь две волны имеют одинаковую частоту $\omega = E/\hbar$, т.к. в противном случае интерференционная картина перестанет быть стационарной. Тогда плотность вероятности нахождения электрона вблизи точки (\mathbf{r}, t) равна

$$\begin{aligned} |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 &= |\psi_1(\mathbf{r}_1) + \psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 = |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + \underbrace{(\psi_1^* \psi_2 + \psi_1 \psi_2^*)}_{2 \operatorname{Re}(\psi_1 \psi_2^*)} = \\ &= |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + 2 |\psi_1| |\psi_2| \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \end{aligned} \quad (3.1.2)$$

т.е. наблюдается стационарная (не зависящая от времени) интерференционная картина. Последний член в сумме (3.1.2) представляет интерференцию двух волн вероятности, прошедших в данную точку экрана из разных щелей в перегородке, и зависит от разности фаз волновых функций $\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$. В случае равных по модулю амплитуд вероятности ($|\psi_1| = |\psi_2|$):

$$|\Psi|^2 = 4 |\psi_1|^2 \cos^2 \frac{\Delta\varphi}{2} \quad (3.1.3)$$

т.е. интенсивность изображения в разных точках экрана меняется от нуля до $4 |\psi_1|^2$ в зависимости от разности фаз $\Delta\varphi$. Например, абсолютный максимум интенсивности расположен на центральной линии при $\Delta\varphi = 0$. Может оказаться и так, что при двух открытых щелях на месте изображения одиночной щели мы не обнаружим никакого сигнала, что с корпускулярной точки зрения абсурдно.

С чем же интерферирует электрон, если вся волновая функция Ψ отнесена к одному электрону? Каждый электрон интерферирует сам с собой, т.к. он вошёл частично в каждую волну и невозможно точно сказать, через какую из щелей он проходит. Если же попытаться установить, через какую фиксированную щель он проходит, поставив дополнительный эксперимент, то интерференционная картина исчезнет. Дело в том, что при этом произойдёт трансформация волновой функции $\psi(\mathbf{r}_1) \rightarrow \psi_1(\mathbf{r}_1)$, и больше не будет интерференционного состояния.

Таким образом, для сохранения принципа суперпозиции состояний, векторное пространство состояний должно быть линейным, т.е. произвольная линейная композиция двух векторов $|\psi_1\rangle$ и $|\psi_2\rangle$ из этого пространства должна также принадлежать пространству состояний:

$$|\psi\rangle = c_1 |\psi_1\rangle + c_2 |\psi_2\rangle, \quad \text{при } c_1, c_2 \in \mathbb{C} \quad (3.1.4)$$

В качестве следствия принципа суперпозиции сделаем следующее замечание:

Утверждение 2 (I постулат квантовой механики в формализме Дирака). *Квантовое состояние системы полностью определяется вектором состояния $|\psi\rangle$. Векторы $|\psi\rangle$ и $C|\psi\rangle$ ($C \neq 0$) определяют одно и то же состояние.*

Умножение на число, отличное от нуля не меняет состояние, т.е. суперпозиция состояния с самим собой не даёт ничего нового с точки зрения квантовых измерений. В «начинке» скобки остаются те же самые квантовые числа – значения динамических переменных. Это следствие принципа суперпозиции трактуется как первый постулат квантовой механики на основе обобщения экспериментальных фактов. В частности, в опытах по интерференции электронов умножение на константу не меняет распределение волн вероятности, а лишь нормирует интерференционную картинку на общее число частиц в пучке.

Кроме того, векторное пространство состояний обладает обычными свойствами линейного (векторного) пространства:

1. $|\psi\rangle + |\varphi\rangle = |\varphi\rangle + |\psi\rangle$ (аксиома коммутативности)
2. $[|\psi\rangle + |\varphi\rangle] + |\chi\rangle = |\psi\rangle + [|\varphi\rangle + |\chi\rangle]$ (аксиома ассоциативности)
3. $c(|\varphi\rangle + |\psi\rangle) = c|\varphi\rangle + c|\psi\rangle$ (аксиома дистрибутивности)
4. $(c_1 + c_2)|\psi\rangle = c_1|\psi\rangle + c_2|\psi\rangle$ (аксиома дистрибутивности)
5. $0 \cdot |\psi\rangle \equiv |0\rangle = 0$ (нулевой вектор не описывает никакого состояния квантовой системы. Действительно, если $|\psi\rangle = 0$, то и связанная с этим вектором вероятность найти частицу равна нулю, что означает отсутствие квантового объекта).

Векторное пространство состояний наделено скалярным произведением вектора $|\varphi\rangle$ на вектор $|\psi\rangle$, которое в общем случае есть комплексное число $\langle\varphi|\psi\rangle$. По определению, скалярное произведение выражается через интеграл в конфигурационном пространстве $\mathbf{q} = (q_1, \dots, q_n)$

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \int \varphi^* \underbrace{(q_1, \dots, q_n)}_{\mathbf{q}} \underbrace{\psi(q_1, \dots, q_n)}_{\mathbf{q}} \underbrace{dq_1 \dots dq_n}_{d\mathbf{q}} \quad (3.1.5)$$

который ещё называется проекцией ψ на φ . Если $\langle\varphi|\psi\rangle = 0$, то говорят, что функции φ и ψ ортогональны. Норма $\|\psi\|$ функции ψ есть скалярное произведение функции на саму себя: $\|\psi\| = \langle\psi|\psi\rangle$.

Основные свойства скалярного произведения:

1. Из (3.1.5): $\langle\varphi|\psi\rangle = \langle\psi|\varphi\rangle^*$, т.е. порядок сомножителей существенен;
2. Если $|\tilde{\varphi}\rangle = \lambda_1 |\varphi\rangle$ и $|\tilde{\psi}\rangle = \lambda_2 |\psi\rangle$, то $\langle\tilde{\varphi}|\tilde{\psi}\rangle = \lambda_1^* \lambda_2 \langle\varphi|\psi\rangle$, т.е. скалярное произведение линейно по второму и антилинейно по первому сомножителю;
3. норма функции ψ есть неотрицательное вещественное число: $\langle\psi|\psi\rangle \geq 0$, причём $\langle\psi|\psi\rangle = 0$, только если $|\psi\rangle = 0$. Поэтому в математической литературе норма вектора $|\psi\rangle$ определяется как $\|\psi\| = \sqrt{\langle\psi|\psi\rangle}$

Помимо свойства линейности и возможности определения скалярного произведения, пространство состояний обладает ещё и свойством полноты. Это обстоятельство позволяет отождествить его с пространством Гильберта¹. В нём всегда можно ввести базис как полную ортонормированную систему функций. Следовательно, есть возможность произвольную функцию состояния $\psi(x)$ представить в виде рядов или интегралов, т.е. в виде линейной комбинации базисных функций.

Отметим в конечномерной модели аналогию с линейной алгеброй. Пусть вектору состояний $|\psi\rangle$ соответствует двухкомпонентный вектор-столбец $\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}$. Тогда скалярному произведению $\langle\varphi|\psi\rangle$ можно поставить в соответствие значение

$$(\varphi_1^*, \varphi_2^*) \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = \varphi_1^* \psi_1 + \varphi_2^* \psi_2$$

Поэтому наряду с ψ удобно ввести также $\langle\psi|$ – аналог комплексно-сопряжённой вектор-строки: $\langle\psi| \rightarrow (\psi_1^*, \psi_2^*)$. Данный объект есть элемент дуального (или сопряженного) векторного пространства, хорошо известного в линейной алгебре. Операцию перехода к элементам дуального векторного пространства обозначим символом † , так что

$$\langle\psi| = |\psi\rangle^\dagger$$

В терминах матриц это означает эрмитово² сопряжение, т.е. операцию транспонирования и комплексного сопряжения. Таким образом, для любого вектора состояний $|\psi\rangle$, принадлежащего гильбертову пространству ($|\psi\rangle \in \mathbb{H}$), вектор дуального пространства $\langle\varphi| \in \mathbb{H}^*$ задаёт линейный функционал, аргумент которого – сам вектор $|\psi\rangle$, а его значение – $\langle\varphi|\psi\rangle \in \mathbb{C}$. Вектор $|\psi\rangle$ называют *кет-вектором*, а вектор $\langle\psi|$ дуального пространства – *бра-вектором*. Дело в том, что эти обозначения, введённые Дираком, соответствуют английскому слову «bracket» – скобка. «Скобка» (скалярное произведение) $\langle\varphi|\psi\rangle$ состоит из двух векторов: «бра» и «кет».

В заключение этого параграфа ещё раз обратимся к принципу суперпозиции состояний, записанному в векторных обозначениях в виде (3.1.4):

$$|\psi\rangle = c_1 |\psi_1\rangle + c_2 |\psi_2\rangle$$

тогда:

$$\langle\psi| = c_1^* \langle\psi_1| + c_2^* \langle\psi_2|$$

Поскольку ранее мы договорились описывать состояния функциями нормированными на единицу, то для всех векторов состояний принимаем норму

$$\langle\psi|\psi\rangle = \langle\psi_1|\psi_1\rangle = \langle\psi_2|\psi_2\rangle = 1$$

¹ Давид Гильберт (David Hilbert, 1862-1943)

² Шарль Эрмит (Charles Hermite, 1822-1901)

отсюда:

$$\langle \psi | \psi \rangle = |c_1|^2 + |c_2|^2 + 2 \operatorname{Re} c_1^* c_2 \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = 1$$

Выбирая состояния $|\psi_1\rangle$ и $|\psi_2\rangle$ взаимно ортогональными, т.е. $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = 0$, получим $|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$. В таком случае коэффициенты линейной комбинации (3.1.4) имеют вполне определённый физический смысл: $|c_1|^2$ ($|c_2|^2$) – вероятность обнаружить систему в состоянии $|\psi_1\rangle$ ($|\psi_2\rangle$). Мы получили важное дополнение к принципу суперпозиции состояний

Утверждение 3. Если измерение в состоянии (1) даёт результат (1), а измерение в состоянии (2) даёт результат (2), то измерение в суперпозиции этих состояний даёт либо результат (1), либо результат (2).

Термин «квантовая суперпозиция» означает, что при измерении нельзя получить «что-то третье», а лишь только «первое» или «второе» с той или иной вероятностью. В этом заключена ещё одна сторона статистической интерпретации волновой функции в квантовой механике.

§2. Наблюдаемые и операторы физических величин. Линейные и эрмитовы операторы

В квантовой механике каждой физической величине F (или *наблюдаемой* F , по терминологии Дирака) ставится в соответствие линейный оператор \hat{F} , действующий в пространстве векторов состояний $|\psi\rangle$, описывающих состояния физической системы. Линейный оператор \hat{F} задаёт в гильбертовом пространстве \mathbb{H} некоторое линейное отображение некоторого множества $D_{\hat{F}}$ (области определения \hat{F}) в множество значений $R_{\hat{F}}$:

$$|\varphi\rangle = \hat{F} |\psi\rangle \in R_{\hat{F}}, \quad \text{где } |\psi\rangle \in D_{\hat{F}}$$

Определение 1. Оператор \hat{F} называется линейным, если для него выполняется:

$$\hat{F}(c_1 |\psi_1\rangle + c_2 |\psi_2\rangle) = c_1 \hat{F} |\psi_1\rangle + c_2 \hat{F} |\psi_2\rangle \quad (3.2.1)$$

где $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle \in D_{\hat{F}}$, а $c_1, c_2 \in \mathbb{C}$.

В линейности оператора \hat{F} физической величины F находит отражение принцип суперпозиции состояний, т.к. он с самого начала заложен в квантовую теорию. По своему определению это оператор, который переводит линейную комбинацию (суперпозицию) одних векторов состояний в линейную комбинацию других векторов состояний:

$$c_1 |\psi_1\rangle + c_2 |\psi_2\rangle \xrightarrow{\hat{F}} c_1 |\varphi_1\rangle + c_2 |\varphi_2\rangle$$

Таким образом, применение линейных операторов не нарушает принципа суперпозиции состояний.

Линейные операторы образуют алгебру, т.е. множество, для которых справедливы следующие свойства:

1. Умножение на комплексное число:

$$(c\hat{F})|\psi\rangle \equiv c(\hat{F}|\psi\rangle) \Big|_{(3.2.1)} = \hat{F}(c|\psi\rangle)$$

свойство однородности \hat{F}

2. Коммутативность операции сложения:

$$(\hat{F} + \hat{G})|\psi\rangle \equiv \underbrace{\hat{F}|\psi\rangle + \hat{G}|\psi\rangle}_{\text{из аксиомы коммутативности}} = \hat{G}|\psi\rangle + \hat{F}|\psi\rangle = (\hat{G} + \hat{F})|\psi\rangle$$

$$\Rightarrow \hat{F} + \hat{G} = \hat{G} + \hat{F}$$

3. Произведение операторов:

$$\hat{P} = \hat{F}\hat{G} \Rightarrow \hat{P}|\psi\rangle = \hat{F}(\hat{G}|\psi\rangle)$$

В общем случае операция произведения некоммутативна: $\hat{F}\hat{G}|\psi\rangle \neq \hat{G}\hat{F}|\psi\rangle$

Определение 2. Разность $\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F}$ называется коммутатором операторов \hat{F} и \hat{G} и обозначается квадратными скобками:

$$[\hat{F}, \hat{G}] \equiv \hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} \quad (3.2.2)$$

Говорят, что операторы коммутируют, если $[\hat{F}, \hat{G}] = 0$.

Из свойства 1 следует, что любой оператор коммутирует с константой: $[\hat{F}, C] = 0$.

4. Пусть $|\varphi\rangle = \hat{F}|\psi\rangle$. Если имеется взаимно однозначное соответствие между векторами $|\psi\rangle$ и $|\varphi\rangle$, то оно определяет два линейных оператора \hat{F} и \hat{G} :

$$|\varphi\rangle = \hat{F}|\psi\rangle \quad |\psi\rangle = \hat{G}|\varphi\rangle$$

При этом операторы \hat{F} и \hat{G} по определению обратны друг к другу, т.е. удовлетворяют операторным уравнениям

$$\hat{F}\hat{G} = \hat{G}\hat{F} = 1 \quad (3.2.3)$$

Эти два определения обратных операторов эквивалентны. Оператор, обратный данному, существует не всегда³. Когда он существует, его обозначают символом \hat{F}^{-1} , и альтернативным определению (3.2.3) будет

$$\hat{F}\hat{F}^{-1} = \hat{F}^{-1}\hat{F} = 1 \quad (3.2.3')$$

Если операторы \hat{F} и \hat{G} имеют обратные, тогда существует и обратный оператор их произведения:

$$(\hat{F}\hat{G})^{-1} = \hat{G}^{-1}\hat{F}^{-1} \quad (3.2.4)$$

Отметим перестановку сомножителей в правой части (3.2.4).

Упражнение 1. Доказать (3.2.4), используя (3.2.3').

Рассмотрим наряду с оператором \hat{F} , действующим в пространстве состояний \mathbb{H} , оператор \hat{F}^\dagger , действующий в сопряжённом пространстве \mathbb{H}^* . Пусть $|\chi\rangle = \hat{F}|\psi\rangle$, тогда по определению вектор в \mathbb{H}^* получается эрмитовым сопряжением:

$$|\chi\rangle^\dagger = (\hat{F}|\psi\rangle)^\dagger \Big|_{(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger} = \langle\psi| \hat{F}^\dagger$$

$\langle\chi| = \langle\psi| \hat{F}^\dagger$

(3.2.5)

Оператор \hat{F}^\dagger эрмитово сопряжён по отношению к оператору \hat{F} и действует «справа налево». В результате действия \hat{F}^\dagger на бра-вектор $\langle\psi|$ получается бра-вектор $\langle\chi|$. К нему можно справа «приставить» некоторый вектор $|\varphi\rangle \in \mathbb{H}$. А это значит, формально можно считать, что оператор \hat{F}^\dagger действует не только «налево», но и «направо», т.е. на $|\varphi\rangle$. Тогда, получим

$$\langle\psi| \hat{F}^\dagger |\varphi\rangle = \langle\chi|\varphi\rangle = \langle\varphi|\chi\rangle^*$$

Следовательно, из (3.2.5):

$\langle\psi| \hat{F}^\dagger |\varphi\rangle = \langle\varphi| \hat{F} |\psi\rangle^*$

(3.2.6)

Определение 3. Эрмитово сопряжённым к \hat{F} называется оператор \hat{F}^\dagger , удовлетворяющий (3.2.6).

Для эрмитово сопряжённых операторов легко убедиться в справедливости соотношений:

$$\begin{aligned} (c\hat{F})^\dagger &= c^* \hat{F}^\dagger \\ (\hat{F}^\dagger)^\dagger &= \hat{F} \\ (\hat{F} + \hat{G})^\dagger &= \hat{F}^\dagger + \hat{G}^\dagger \\ (\hat{F}\hat{G})^\dagger &= \hat{G}^\dagger \hat{F}^\dagger \end{aligned}$$

³Это прояснится в дальнейшем при рассмотрении матричного представления операторов: обратную имеет только невырожденная матрица, т.е. с отличным от нуля определителем

Упражнение 2. Доказать приведённые выше свойства.

Определение 4. Если $\hat{F}^\dagger = \hat{F}$ или

$$\forall |\psi\rangle, |\varphi\rangle \in D_{\hat{F}} \rightarrow \langle \psi | \hat{F} | \varphi \rangle = \langle \varphi | \hat{F} | \psi \rangle^* \quad (3.2.7)$$

то оператор \hat{F} называется эрмитовым или сопряжённым самому себе (самосопряжённым).

В литературе иногда используется другое, эквивалентное определение эрмитово сопряжённого оператора. Пусть $|\psi\rangle$ и $|\varphi\rangle$ – два произвольных вектора состояний, $\hat{F}|\psi\rangle \equiv |\hat{F}\psi\rangle$. Тогда оператор \hat{F}^\dagger называется эрмитово сопряжённым по отношению к оператору \hat{F} , если оба оператора имеют одну и ту же область определения и выполняется равенство

$$\boxed{\langle \varphi | \hat{F} \psi \rangle = \langle \hat{F}^\dagger \varphi | \psi \rangle} = \langle \psi | \hat{F}^\dagger \varphi \rangle^* \quad (3.2.6')$$

или

$$\boxed{\langle \psi | \hat{F}^\dagger \varphi \rangle = \langle \hat{F} \psi | \varphi \rangle} \quad (3.2.6'')$$

что эквивалентно:

$$\int \psi^*(\mathbf{q}) \hat{F}^\dagger \varphi(\mathbf{q}) d\mathbf{q} = \int \left(\hat{F} \psi(\mathbf{q}) \right)^* \varphi(\mathbf{q}) d\mathbf{q}$$

Определение 5. \hat{F} называется эрмитовым (самосопряжённым), если $\hat{F}^\dagger = \hat{F}$, т.е.:

$$\forall |\psi\rangle, |\varphi\rangle \in D_{\hat{F}} \rightarrow \boxed{\langle \psi | \hat{F} \varphi \rangle = \langle \hat{F} \psi | \varphi \rangle} \quad (3.2.7')$$

или

$$\int \psi^*(\mathbf{q}) \hat{F} \varphi(\mathbf{q}) d\mathbf{q} = \int \left(\hat{F} \psi(\mathbf{q}) \right)^* \varphi(\mathbf{q}) d\mathbf{q}$$

Здесь область определения $D_{\hat{F}}$ включает все векторы состояний $|\psi\rangle$ и $|\varphi\rangle$, для которых

1. $\|\psi\| < \infty, \|\varphi\| < \infty$
2. $\|\hat{F}\psi\| < \infty, \|\hat{F}\varphi\| < \infty$

Определение 6. Выражение:

$$\langle \varphi | \hat{F} \psi \rangle \equiv \langle \varphi | \hat{F} | \psi \rangle = \int \varphi^*(\mathbf{q}) \hat{F} \psi(\mathbf{q}) d\mathbf{q}$$

называется матричным элементом оператора \hat{F} на функциях φ и ψ , или матричным элементом \hat{F} «в обкладках» векторов $\langle \varphi |$ и $|\psi\rangle$.

Величина $\langle \psi | \hat{F} \psi \rangle \equiv \langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle$ называется диагональным матричным элементом.

Из (2.2.1) оператора \hat{F} физической величины следует, что наблюдаемое значение $\langle F \rangle$ физической величины F (её среднее или ожидаемое значение) совпадает с диагональным матричным элементом

$$\langle F \rangle = \langle \psi | \hat{F} \psi \rangle = \langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle \quad (3.2.8)$$

В квантовой механике средние значения физических величин в любом состоянии представляют собой измеряемые, а следовательно, действительные числа: $\langle F \rangle = \langle F \rangle^*$, или, в соответствии с (3.2.8):

$$\langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle^* \Big|_{(3.2.6), (3.2.7)} = \langle \psi | \hat{F}^\dagger | \psi \rangle \quad (3.2.9)$$

или $\hat{F}^\dagger = \hat{F}$. То есть физическим (наблюдаемым) величинам соответствуют эрмитовы операторы.

Таким образом, в квантовой механике каждой физической величине F сопоставляется линейный и эрмитов оператор \hat{F} , выбираемый так, чтобы среднее из многих измерений этой величины $\langle F \rangle$ в состоянии, описываемом функцией $\Psi(\mathbf{r}, t)$, было равно

$$\langle F \rangle = \langle \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle$$

Здесь функция $\Psi(\mathbf{r}, t)$ является вектором пространства Гильберта и удовлетворяет условию нормировки $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$.

Об измеряемой величине F , помимо её среднего значения $\langle F \rangle$, судят ещё по её среднему квадратичному отклонению от $\langle F \rangle$ (дисперсии)

$$\langle (\Delta F)^2 \rangle \equiv \langle (F - \langle F \rangle)^2 \rangle \quad (3.2.10)$$

Пользуясь общим определением (2.2.1) среднего значения, получим

$$\langle (\Delta F)^2 \rangle = \langle \psi | (\hat{F} - \langle F \rangle)^2 | \psi \rangle \quad (3.2.11)$$

Т.к. оператор \hat{F} – эрмитов, а $\langle F \rangle$ – действительное число, то оператор $\hat{F} - \langle F \rangle$ также эрмитов, поэтому

$$\begin{aligned} \langle (\Delta F)^2 \rangle \Big|_{(3.2.7')} &= \langle (\hat{F} - \langle F \rangle) \psi | (\hat{F} - \langle F \rangle) \psi \rangle = \\ &= \int \left| \left(\hat{F} - \langle F \rangle \right) \psi \right|^2 d\mathbf{q} \geq 0 \end{aligned} \quad (3.2.12)$$

Следовательно, чтобы величина F не имела разброса в состоянии $|\psi\rangle$, т.е. чтобы $\langle (\Delta F)^2 \rangle = 0$, необходимо выполнение условия

$$\hat{F} |\psi\rangle = \langle F \rangle |\psi\rangle \quad (3.2.13)$$

Таким образом, условие $\langle (\Delta F)^2 \rangle = 0$ выполняется, если состояние $|\psi\rangle$ является собственным для оператора \hat{F} (см. § 3 гл. 2). При $\langle F \rangle = f$ этому условию удовлетворяют собственные вектора оператора \hat{F} , для которых вместо (2.3.2) можно записать

$$\hat{F}|\psi_f\rangle = f|\psi_f\rangle \quad (3.2.14)$$

где f – собственные значения оператора \hat{F} .

Поэтому далее будем считать, что никаких значений величины F нельзя наблюдать на опыте, кроме тех, которые являются собственными значениями оператора \hat{F} . Иными словами, в квантовой механике постулируется:

Утверждение 1 (III постулат квантовой механики). *Физическая величина F в любом квантовом состоянии может принимать только те значения, которые принадлежат спектру её оператора \hat{F} .*

Наблюдаемые на опыте величины вещественны, значит, должны быть вещественными собственные значения f оператора \hat{F} в (3.2.14). Докажем теорему

Теорема 1. *Если оператор \hat{F} эрмитов, то он имеет вещественные собственные значения.*

Доказательство. Применим к левой части (3.2.14) условие эрмитовости (3.2.7) оператора \hat{F} :

$$\langle \psi_f | \hat{F} | \psi_f \rangle^* \Big|_{(3.2.7)} = \langle \psi_f | \hat{F} | \psi_f \rangle$$

Отсюда:

$$f^* \langle \psi_f | \psi_f \rangle^* = f^* \langle \psi_f | \psi_f \rangle = f \langle \psi_f | \psi_f \rangle$$

Или $\boxed{f^* = f}$, что и требовалось доказать. ■

Этим полностью разъясняется роль эрмитовых операторов для квантовой механики: эрмитовы операторы изображают вещественные (наблюдаемые) величины. Поэтому в современной англоязычной литературе часто эрмитовы операторы называют наблюдаемыми (*observables*).

§3. Условие ортогональности и полноты для собственных функций операторов физических величин

Уравнение (2.3.3) на собственные значения \hat{F} для дискретного спектра в терминах собственных векторов принимает вид

$$\hat{F}|\psi_n\rangle = f_n|\psi_n\rangle \quad \text{или} \quad \hat{F}|n\rangle = f_n|n\rangle \quad (3.3.1)$$

где $\psi_n \equiv |n\rangle$, $n = 0, 1, 2, \dots$

Может оказаться так, что каждому собственному значению (СЗ) f_n отвечает один собственный вектор. В таком случае говорят о невырожденном (или простом) спектре оператора \hat{F} . Может быть и так, что f_n соответствует несколько собственных векторов, например

$$f_n \rightarrow \left\{ \left| \psi_n^{(1)} \right\rangle, \left| \psi_n^{(2)} \right\rangle, \dots, \left| \psi_n^{(g)} \right\rangle \right\}$$

Такое собственное значение называется вырожденным, и говорят о вырожденном спектре оператора \hat{F} .

Определение 1. *Максимальное количество линейно-независимых собственных векторов (собственных функций), отвечающих данному собственному значению, называется кратностью вырождения этого собственного значения.*

Утверждение 1. *Собственные функции (собственные векторы) эрмитова оператора, отвечающие различным собственным значениям, взаимно ортогональны.*

Доказательство. Рассмотрим случай, когда вырождение отсутствует. Имеем:

$$\hat{F}|\psi_n\rangle = f_n|\psi_n\rangle, \quad \hat{F}|\psi_m\rangle = f_m|\psi_m\rangle, \quad f_n \neq f_m \quad (3.3.2)$$

Умножим первое уравнение из (3.3.2) скалярно на $\langle\psi_m|$, второе уравнение – на $\langle\psi_n|$, и вычтем из первого уравнения комплексно сопряжённое второе:

$$\langle\psi_m|\hat{F}|\psi_n\rangle - \langle\psi_n|\hat{F}|\psi_m\rangle^\dagger \Big|_{(3.2.7)} = 0 = f_n\langle\psi_m|\psi_n\rangle - \underbrace{f_m^*}_{=f_m}\langle\psi_n|\psi_m\rangle^*$$

Из вещественности собственных значений \hat{F} получаем

$$(f_n - f_m)\langle\psi_m|\psi_n\rangle = 0 \quad (3.3.3)$$

Т.к. по условию $f_m \neq f_n$, то $\langle\psi_m|\psi_n\rangle = 0$, что и требовалось доказать. ■

Т.к. функции дискретного спектра мы можем нормировать к единице

$$\langle\psi_n|\psi_n\rangle = 1 \quad (3.3.4)$$

это равенство можно объединить с равенством (3.3.3):

$$\boxed{\langle\psi_m|\psi_n\rangle = \langle m|n\rangle = \delta_{mn}} \quad (3.3.5)$$

В дальнейшем мы будем считать, что собственные векторы линейного эрмитова оператора образуют ортонормированную систему векторов.

Собственные векторы $\left\{ \left| \psi_n^{(i)} \right\rangle \right\} \quad i = \overline{1, g}$, соответствующие вырожденному СЗ f_n , вообще говоря, не являются взаимно ортогональными (см., например, (3.3.3) при $f_n = f_m$). Любая линейная комбинация этих векторов

$$\left| \psi_n^{(s)} \right\rangle = \sum_{i=1}^g c_i^{(s)} \left| \psi_n^{(i)} \right\rangle \quad (3.3.6)$$

также будет собственным вектором оператора \hat{F} с тем же СЗ f_n . Из линейной алгебры известно, что линейные комбинации (3.3.6) можно выбрать так, чтобы все векторы нового набора $\left\{ \left| \psi_n^{(s)} \right\rangle \right\}, s = \overline{1, g}$ составляли ортонормированную систему (например, с помощью процедуры ортогонализации по Шмидту). Таким образом, даже в случае вырожденного спектра эрмитова оператора \hat{F} все его собственные векторы можно считать ортонормированными.

В математике доказывается, что система всех ортонормированных собственных векторов линейного эрмитова оператора с дискретным спектром является полным набором в гильбертовом пространстве состояний, а значит, ортонормированным базисом этого пространства.

Следовательно, $\forall |\psi\rangle \in \mathbb{H}$ и мы можем разложить его по системе собственных векторов оператора \hat{F} :

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle \quad (3.3.7)$$

где

$$\langle \psi_m | \psi \rangle = \sum_n c_n \underbrace{\langle \psi_m | \psi_n \rangle}_{\text{из (3.3.5)}} = \sum_n c_n \delta_{mn} = c_m$$

т.е. $c_n = \langle \psi_n | \psi \rangle$ – коэффициенты c_n разложения (3.3.7) есть проекции вектора $|\psi\rangle$ на соответствующие собственные вектора оператора \hat{F} .

С помощью $|\psi\rangle$ прямого пространства и $\langle \varphi |$ сопряжённого было определено число – скалярное произведение этих векторов $\langle \varphi | \psi \rangle$. Однако, скалярное произведение не единственный способ перемножения векторов бра и кет. Можно составить произведение

$$\hat{P}_\psi = |\psi\rangle \langle \varphi| \quad (3.3.8)$$

которое обладает свойствами оператора. Действительно, оператор ставит в соответствие произвольному вектору $|\chi\rangle$ некоторый другой вектор по определённом правилу:

$$\hat{P}_\psi |\chi\rangle = |\psi\rangle \underbrace{\langle\psi|\chi\rangle}_{=c} = c |\psi\rangle \quad (3.3.9)$$

Как видим, конструкция (3.3.8) обладает свойствами оператора проектирования: при действии на произвольный вектор $|\chi\rangle$ она переводит его в вектор $|\psi\rangle$ с числовым множителем c , или проектирует произвольное состояние $|\chi\rangle$ на $|\psi\rangle$ с весовым множителем c .

Теперь вернёмся к разложению (3.3.7) и подставим в него явный вид коэффициентов c_n :

$$|\psi\rangle = \sum_n |\psi_n\rangle \langle\psi_n|\psi\rangle = \left(\sum_n |\psi_n\rangle \langle\psi_n| \right) |\psi\rangle \quad (3.3.10)$$

Отсюда видно, что выражение в скобках должно быть единичным оператором:

$$\boxed{\sum_n |\psi_n\rangle \langle\psi_n| = \mathbf{1}} \quad (3.3.11)$$

Полученное соотношение (3.3.11) называется условием полноты системы собственных векторов оператора \hat{F} . (Иногда левую часть равенства (3.3.11) называют операторным разложением единицы по отношению к собственным векторам оператора \hat{F} .) Объясним смысл термина «условие полноты». Возьмём одно слагаемое из суммы $|\psi_n\rangle \langle\psi_n|$ и подействуем этим оператором на вектор $|\psi\rangle$, получим

$$|\psi_n\rangle \underbrace{\langle\psi_n|\psi\rangle}_{=c_n} \equiv \hat{P}_n |\psi\rangle = c_n |\psi_n\rangle \quad (3.3.12)$$

где, как и ранее, $c_n = |\psi_n\rangle \langle\psi_n|$. Таким образом, \hat{P}_n – это проектор (оператор проектирования) произвольного вектора состояния $|\psi\rangle$ на одномерное подпространство, натянутое на орт $|\psi_n\rangle$. В силу полноты системы собственных векторов $\{|\psi_n\rangle\}$ сумма подобных проекторов должна представлять собой проектор на всё гильбертово пространство \mathbb{H} , т.е., очевидно, единичный оператор.

Сформулируем основные свойства проекторов

1. оператор \hat{P}_n – эрмитов;
2. $\hat{P}_n^2 = \hat{P}_n$; ⁴
3. собственные значения \hat{P}_n : $\lambda = \{0, 1\}$

Упражнение 1. Доказать вышеперечисленные свойства.

Всё сказанное выше относилось к случаю, когда собственные значения дискретны и невырождены. Если они вырождены, то разложение (3.3.7) уместно трактовать не как разложение по собственным векторам, а по собственным подпространствам.

В заключение этого раздела обсудим физический смысл коэффициентов c_n в разложении (3.3.7). Проведём нормировку на единицу вектора состояния $|\psi\rangle$ в разложении (3.3.7). Если

$$|\psi\rangle|_{(3.3.7)} = \sum_n c_n |\psi_n\rangle$$

то

$$\begin{aligned} \langle\psi| &= \sum_m c_m^* \langle\psi_m| \\ \langle\psi|\psi\rangle &= \sum_m \sum_n c_m^* c_n \underbrace{\langle\psi_m|\psi_n\rangle}_{\delta_{mn}} = \boxed{\sum_n |c_n|^2 = 1} \end{aligned} \quad (3.3.13)$$

Подставляя разложение (3.3.7) в (3.2.8) для среднего значения физической величины F в состоянии $|\psi\rangle$, получим

$$\begin{aligned} \langle F \rangle &= \langle\psi|\hat{F}|\psi\rangle = \sum_m \sum_n c_m^* c_n \underbrace{\langle\psi_m|\hat{F}|\psi_n\rangle}_{\langle\psi_m|F|\psi_n\rangle \text{ из (3.3.1)}} = \\ &= \sum_m \sum_n c_m^* c_n f_n \underbrace{\langle\psi_m|\psi_n\rangle}_{\delta_{mn}} = \boxed{\sum_n f_n |c_n|^2 = \langle F \rangle} \end{aligned} \quad (3.3.14)$$

Анализ соотношений (3.3.13) и (3.3.14) позволяет заключить, что квадрат модуля коэффициента $|c_n|^2 = |\langle\psi_n|\psi\rangle|^2$ разложения $|\psi\rangle$ по собственным векторам оператора \hat{F} физической величины есть вероятность обнаружить при измерении физической величины F её значение равным одному из собственных значений оператора \hat{F} , т.е. $F = f_n$.

Иными словами, если проделать N независимых измерений физической величины F , то в пределе больших N вероятность получения $F = f_n$ будет равна

$$\boxed{P_{|\psi\rangle}(F = f_n) = |\langle\psi_n|\psi\rangle|^2}$$

⁴ Сколь физична вырожденная матрица? Иными словами, имеет ли физический смысл оператор, не имеющий обратного?

У проектора \hat{P}_n нет обратного оператора. Действительно, если бы он был, то из

$$\hat{P}_n^2 = \hat{P}_n \rightarrow \hat{P}_n \underbrace{\hat{P}_n \hat{P}_n^{-1}}_1 = \underbrace{\hat{P}_n \hat{P}_n^{-1}}_1$$

или $\hat{P}_n = \mathbb{1}$, что в общем случае противоречит определению оператора \hat{P}_n .

Однако оператор \hat{P}_n эрмитов, а значит физичен, следовательно, эрмитов оператор, не имеющий обратного, имеет физический смысл!

Заметим, что вопрос о том, какова вероятность обнаружить $F = f_n$ в состоянии $|\psi\rangle$, можно также сформулировать в терминах средних значений:

$$P_{|\psi\rangle}[F = f_n] = \langle \psi | \underbrace{\psi_n \rangle \langle \psi_n}_{\hat{P}_n} | \psi \rangle \equiv \langle \hat{P}_n \rangle_{|\psi\rangle}$$

т.е. как среднее значение проектора \hat{P}_n в состоянии $|\psi\rangle$

§4. Нормировка собственных функций на единицу и δ -функцию

До сих пор мы предполагали дискретность спектра собственных значений наблюдаемых. Однако, спектр может быть и непрерывным. Например, для важнейшего в квантовой механике оператора импульса задача на собственные значения формально выглядит так, как она записывалась ранее соотношением (2.3.1):

$$\hat{\mathbf{p}}\Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{p}\Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t), \quad (3.4.1)$$

Собственные функции этой задачи – волны де Бройля (2.1.2)

$$\Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{(i/\hbar)(\mathbf{p}\mathbf{r} - Et)}$$

нормированы на δ -функцию соотношением (2.1.3), или

$$\int \Psi_{\mathbf{p}'}^*(\mathbf{r}, t) \Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t) dv \equiv \langle \mathbf{p}' | \mathbf{p} \rangle = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \quad (3.4.2)$$

Эти функции не принадлежат к классу квадратично интегрируемых функций, т.е., вообще говоря, получается базис состояний, не принадлежащий исходному гильбертовому пространству состояний \mathbb{H} .

В таком случае вводится понятие *оснащённого гильбертова пространства*. В нём наряду с обычными векторами присутствуют и ненормируемые векторы типа плоских волн. В этом плане говорят об *обобщённых собственных векторах* или векторах непрерывного спектра:

$$\boxed{\hat{F}|f\rangle = f|f\rangle, \quad \text{где } \langle f|f'\rangle = \delta(f - f')} \quad (3.4.3)$$

В функциональном анализе доказывается теорема:

Теорема 1. *Самосопряжённый оператор обладает в оснащённом гильбертовом пространстве полной системой обобщённых собственных векторов, отвечающих вещественным собственным значениям.*

В соответствии с её утверждением, любой вектор состояния $|\psi\rangle$ можно задать в базисе оператора \hat{F} :

$$|\psi\rangle|_{(3.3.7)} = \sum_n c_n |\psi_n\rangle \equiv \sum_n c_n |n\rangle \quad (3.4.4)$$

если спектр оператора \hat{F} дискретен, или

$$|\psi\rangle = \int c(f) |f\rangle df \quad (3.4.5)$$

если спектр оператора \hat{F} непрерывен. Причём, как показано выше, $c_n = \langle\psi_n|\psi\rangle \equiv \langle n|\psi\rangle$, и выполняется

$$\langle f'|\psi\rangle = \int c(f) \underbrace{\langle f'|f\rangle}_{\delta(f-f') \text{ из (3.4.3)}} df = c(f')$$

или

$$c(f) = \langle f|\psi\rangle$$

В общем случае, когда спектр оператора \hat{F} содержит как дискретную, так и непрерывную части, имеем

$$|\psi\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n|\psi\rangle + \int df |f\rangle \langle f|\psi\rangle \quad (3.4.6)$$

– разложение произвольного вектора-состояний $|\psi\rangle$ по полному базису оператора \hat{F} .

В случае непрерывного спектра (3.4.5)

$$|\psi\rangle = \int \langle f|\psi\rangle \cdot |f\rangle df = \int df \cdot |f\rangle \langle f|\psi\rangle$$

т.е. условие полноты принимает вид

$$\int df |f\rangle \langle f| = \mathbb{1}$$

Обобщённое условие полноты теперь записывается как:

$$\sum_n |n\rangle \langle n| + \int df |f\rangle \langle f| = \mathbb{1} \quad (3.4.7)$$

Обсудим теперь физический смысл коэффициентов $c_n = \langle n|\psi\rangle$ и $c(f) = \langle f|\psi\rangle$ в разложении (3.4.6). С учётом обобщённого условия ортонормировки (3.3.5) и (3.4.3):

$$\langle n|m \rangle = \delta_{nm}, \quad \langle f|f' \rangle = \delta(f - f'),$$

а также взаимной ортогональности векторов состояний дискретного и непрерывного участков спектра

$$\langle n|f \rangle = 0,$$

условие нормировки вектора состояния $|\psi\rangle$ в разложении (3.4.6) принимает теперь вид

$$\langle \psi|\psi \rangle = \sum_n |c_n|^2 + \int |c(f)|^2 df = 1 \quad (3.4.8)$$

Упражнение 1. Доказать (3.4.8).

Подставляя разложение (3.4.6) в формулу (3.2.8) для среднего значения физической величины F в состоянии $|\psi\rangle$, с учётом обобщённой задачи на собственные значений (3.3.1) и (3.4.3)

$$\hat{F}|n\rangle = f_n|n\rangle, \quad \hat{F}|f\rangle = f|f\rangle$$

получаем

$$\langle F \rangle = \langle \psi|\hat{F}|\psi \rangle = \sum_n f_n |c_n|^2 + \int f \underbrace{|c(f)|^2}_{dp} df \quad (3.4.9)$$

Упражнение 2. Доказать (3.4.9).

Из (3.4.8) и (3.4.9) следует, что $|c_n|^2 = |\langle n|\psi \rangle|^2$ имеет прежний (см. § 3 гл. 3) физический смысл – это вероятность того, что при измерении физической величины F в состоянии $|\psi\rangle$ будет получено значение $F = f_n$.⁵

Если f_n – вырожденное собственное значение с кратностью вырождения вырождения g , то в сумме (3.4.9) имеется g слагаемых с одним и тем же значением f_n . Тогда вероятность того, что в результате измерения будет получено значение f_n , есть

$$P_{|\psi\rangle}[F = f_n] = \sum_{i=1}^g \left| c_n^{(i)} \right|^2 \equiv \sum_{i=1}^g \left| \langle n^{(i)}|\psi \rangle \right|^2 \quad (3.4.10)$$

где суммирование производится по всем тем значениям i , для которых f_n одинаково. Из (3.4.8) и (3.4.9) также следует, что плотность вероятности получить в результате измерения значение, лежащее в окрестности $(f, f + df)$ точки непрерывного спектра f , равна

⁵См. § 3 т. III Л.Л.

$$\boxed{\rho_{|\psi\rangle}(f) = \frac{dP}{df} = |c(f)|^2 = |\langle f|\psi\rangle|^2} \quad (3.4.11)$$

Глава 4

Совместная измеримость физических величин

§1. Условия одновременной измеримости физических величин. Коммутаторы.

До сих пор изучалось вероятностное распределение результатов измерения одной наблюдаемой \hat{F} . Пусть теперь мы имеем пару наблюдаемых \hat{F} и \hat{G} с дискретными спектрами:

$$\begin{aligned}\hat{F}, \hat{G}: \quad F &\rightarrow \hat{F} \rightarrow \{f_n\}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \\ G &\rightarrow \hat{G} \rightarrow \{g_m\}, \quad m = 0, 1, 2, \dots\end{aligned}$$

Для простоты будем рассматривать только дискретные спектры. Пусть имеется состояние $|\varphi\rangle$ со свойствами:

$$\begin{cases} \hat{F}|\varphi\rangle = f_n|\varphi\rangle \\ \hat{G}|\varphi\rangle = g_m|\varphi\rangle \end{cases} \quad (4.1.1)$$

т.е. $|\varphi\rangle$ – *общий собственный вектор* наблюдаемых \hat{F} и \hat{G} . Тогда, согласно общим положениям, в состоянии $|\varphi\rangle$ достоверно известно, что $F = f_n$ и $G = g_m$, значит, можно упростить обозначения: $|\varphi\rangle \equiv |f_n g_m\rangle \equiv |nm\rangle$

Предположим, что у системы уравнение имеет такое множество решений, что система векторов $\{|nm\rangle\}$ полна, и по ней можно разложить любой вектор состояния:

$$\forall |\psi\rangle \in \mathcal{H} \rightarrow |\psi\rangle = \underbrace{\sum_{n,m} |nm\rangle \langle nm|\psi\rangle}_{=1} \quad (4.1.2)$$

При этом коэффициенты разложения трактуются как амплитуды совместных вероятностей

$$P_{|\psi\rangle}(F = f_n, G = g_m) = |\langle nm|\psi\rangle|^2$$

Физически предположение о полноте означает, что у экспериментатора имеется универсальная возможность одновременно (совместно) измерить физические величины F и G , т.е. можно создать универсальный прибор для измерения пары наблюдаемых. При этом измерения одной из величин никак не скажутся на измерении другой.

Определение 1. *Физические величины F и G одновременно (совместно) измеримы, если их операторы \hat{F} и \hat{G} обладают общей полной системой собственных векторов (собственных функций).*

Одновременная измеримость двух физических величин налагает весьма жёсткие условия на их операторы.

Теорема 1. *Для того чтобы физические величины F и G были совместно измеримы, необходимо и достаточно, чтобы операторы \hat{F} и \hat{G} коммутировали, то есть:*

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

Доказательство. Необходимость. Пусть F и G совместно измеримы. Тогда по определению для их операторов существует полная общая система собственных векторов $\{|nm\rangle\} \in \mathcal{H}$ и выполняется следующее:

$$\begin{aligned} \forall |\psi\rangle \in \mathcal{H} \rightarrow (\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})|\psi\rangle &= \sum_{n,m} (\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})|nm\rangle \langle nm|\psi\rangle = \\ &= \sum_{n,m} (f_n g_m - g_m f_n) |nm\rangle \langle nm|\psi\rangle = 0 \end{aligned}$$

Что и требовалось доказать. Доказано утверждение, что если у \hat{F} и \hat{G} есть общая полная система собственных векторов, то результат действия коммутатора $[\hat{F}, \hat{G}]$ на $\forall |\psi\rangle \in \mathcal{H}$ равен нулю, т.е. $[\hat{F}, \hat{G}] = 0$

Достаточность. Если операторы коммутируют, то при определённых оговорках на их область определения у них есть общая полная система собственных векторов.

- (а) Предположим, что $[\hat{F}, \hat{G}] = 0$ и, кроме того, спектр оператора \hat{F} – невырожденный, т.е. каждому собственному значению f_n отвечает только один собственный вектор $|n\rangle$:

$$\hat{F}|n\rangle = f_n|n\rangle \quad (4.1.3)$$

Поэтому

$$\widehat{G}(\widehat{F}|n\rangle) = \widehat{F}(\widehat{G}|n\rangle)\Big|_{(4.1.3)} = f_n(\widehat{G}|n\rangle)$$

Таким образом, вектор $\widehat{G}|n\rangle$ является собственным для оператора \widehat{F} и отвечает тому же собственному значению f_n . Поскольку спектр оператора \widehat{F} предполагается невырожденным, то векторы $|n\rangle$ и $\widehat{G}|n\rangle$ должны быть коллинеарны, т.е. могут отличаться лишь числовым множителем, отличным от нуля:

$$\widehat{G}|n\rangle = g_m |n\rangle$$

Следовательно, состояния $|n\rangle$ оказываются собственными и для оператора \widehat{G} . В этих состояниях наблюдаемая \widehat{G} принимает определённые значения g_m , т.е. система собственных векторов $|n\rangle = |f_n g_m\rangle \equiv |nm\rangle$, полная по предположению, является общей для операторов \widehat{F} и \widehat{G} .

(b) Случай вырожденного спектра оператора \widehat{F} будет доказан в § 2 гл. 6.

■

Условия теоремы не запрещают двум некоммутирующим наблюдаемым $([\widehat{F}, \widehat{G}] \neq 0)$ иметь общий собственный вектор. Но даже если таких векторов несколько, но *мало*, то из них нельзя построить универсальный прибор, чтобы измерить совместно физические величины F и G . Можно построить лишь специальный прибор¹.

В заключение ещё раз обсудим содержание доказанной теоремы. Пусть спектр оператора \widehat{F} вырожден, т.е. одному собственному значению отвечает сразу несколько собственных функций (собственных векторов.)

Определение 2. Число f , входящее в собственные значения оператора физической величины \widehat{F} , называют квантовым числом, характеризующим состояние системы $|\psi_f\rangle \equiv |f\rangle$.

Иными словами, в случае вырожденного спектра квантовое число f не определяет однозначно квантовое состояние системы. В этом случае всегда существуют взаимно коммутирующие операторы $\widehat{G}_1, \widehat{G}_2, \dots$ (в частном случае, один оператор \widehat{G}), коммутирующие с \widehat{F} . Любая собственная функция $\psi_{f g_1 g_2 \dots}(\mathbf{q})$ этих операторов или собственный вектор $|f g_1 g_2 \dots\rangle$ характеризуются определённым набором квантовых чисел f, g_1, g_2, \dots , которые однозначно фиксируют квантовое состояние.

Определение 3. Набор взаимно коммутирующих операторов, собственные значения которых однозначно определяют квантовое состояние системы, называют полным набором совместных наблюдаемых.

¹Что бы это ни значило

§2. Соотношение неопределённостей

Пусть \hat{F} и \hat{G} – операторы физических величин F и G , т.е. $\hat{F}^\dagger = \hat{F}$ и $\hat{G}^\dagger = \hat{G}$, и их коммутатор имеет вид $[\hat{F}, \hat{G}] = i\hat{K}$.

Теорема 1. В произвольном квантовом состоянии выполняется соотношение неопределённостей:

$$\left\langle \left(\hat{F} - \langle \hat{F} \rangle \right)^2 \right\rangle \left\langle \left(\hat{G} - \langle \hat{G} \rangle \right)^2 \right\rangle \geq \frac{\langle \hat{K} \rangle^2}{4}$$

Доказательство. 1. Покажем что если коммутатор представим в виде $[\hat{F}, \hat{G}] = i\hat{K}$, то оператор \hat{K} – эрмитов ($\hat{K}^\dagger = \hat{K}$). Действительно,

$$[\hat{F}, \hat{G}]^\dagger = -i\hat{K}^\dagger \quad (4.2.1)$$

С другой стороны:

$$\begin{aligned} [\hat{F}, \hat{G}]^\dagger &= (\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})^\dagger = \hat{G}^\dagger \hat{F}^\dagger - \hat{F}^\dagger \hat{G}^\dagger = \\ &= -[\hat{F}^\dagger, \hat{G}^\dagger] = -[\hat{F}, \hat{G}] = -i\hat{K} \end{aligned} \quad (4.2.2)$$

Из сравнения правых частей (4.2.1) и (4.2.2) следует что $\hat{K}^\dagger = \hat{K}$

2. Введём в состоянии $|\psi\rangle$ оператор отклонения от среднего $\langle F \rangle = \langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle$, т.е.

$$\Delta \hat{F} = \hat{F} - \langle \hat{F} \rangle \cdot \mathbb{1}$$

Аналогично $\Delta \hat{G} = \hat{G} - \langle \hat{G} \rangle \cdot \mathbb{1}$. Очевидно, что $[\Delta \hat{F}, \Delta \hat{G}] = i\hat{K}$.

3. Введём в рассмотрение вектор состояния

$$|\varphi\rangle = (\Delta \hat{F} - i\gamma \Delta \hat{G}) |\psi\rangle$$

где γ – вещественный параметр. Сопрягаем:

$$\langle \varphi | = \langle \psi | (\Delta \hat{F} - i\gamma \Delta \hat{G})^\dagger = \langle \psi | (\Delta \hat{F} + i\gamma \Delta \hat{G})$$

При этом мы учли, что $\hat{F}^\dagger = \hat{F}$, $\hat{G}^\dagger = \hat{G}$, а также вещественность средних значений эрмитовых операторов: $\langle \hat{F} \rangle^* = \langle \hat{F} \rangle$, $\langle \hat{G} \rangle^* = \langle \hat{G} \rangle$.

4. Рассмотрим

$$\begin{aligned} \langle \varphi | \varphi \rangle &= \| |\varphi\rangle \|^2 = \langle \psi | (\Delta \hat{F} + i\gamma \Delta \hat{G}) (\Delta \hat{F} - i\gamma \Delta \hat{G}) |\psi\rangle = \\ &= \langle \psi | \Delta \hat{F}^2 | \psi \rangle + \gamma^2 \langle \psi | \Delta \hat{G}^2 | \psi \rangle + \gamma \langle \psi | \hat{K} | \psi \rangle \geq 0 \end{aligned}$$

Неравенство выполняется, т.к. норма любого вектора состояний положительно определена. Мы получим неотрицательный квадратный

трёхчлен по γ . Для выполнения последнего неравенства необходимо, чтобы дискриминант квадратного трёхчлена был отрицательным или равным нулю, т.е.

$$\langle \hat{K} \rangle^2 - 4\langle \Delta \hat{F}^2 \rangle \langle \Delta \hat{G}^2 \rangle \leq 0$$

Отсюда следует общее соотношение неопределённостей для дисперсий двух не измеряемых совместно величин:

$$\boxed{\langle \Delta \hat{F}^2 \rangle \langle \Delta \hat{G}^2 \rangle \geq \frac{\langle \hat{K} \rangle^2}{4}}$$

Напомним, что дисперсия характеризует меру отклонения результатов измерения от среднего значения (или неопределённость в измерении величин):

$$\langle \Delta \hat{F}^2 \rangle = \langle (\hat{F} - \langle \hat{F} \rangle)^2 \rangle = \langle \hat{F}^2 \rangle - \langle \hat{F} \rangle^2$$

■

Пример. Пусть $\hat{F} = \hat{x} = x$, а $\hat{G} = \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$. Вычислим коммутатор:

$$[\hat{x}, \hat{p}_x]\psi(x) = x(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x})\psi(x) - (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x})x\psi(x) = i\hbar\psi(x)$$

Значит $\hat{K} = \hbar$, и соотношение неопределённостей для координаты и импульса имеет вид:

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

Глава 5

Квантовая динамика частицы

§1. Уравнение непрерывности для плотности вероятности. Плотность тока вероятности. Коэффициенты прохождения и отражения.

Гамильтониан частицы, движущейся в стационарном потенциальном поле $U(\mathbf{r})$, имеет вид:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \bigg|_{\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(\mathbf{r})$$

Исходим из того, что уравнение Шрёдингера, определяющее волновую функцию частицы, установлено:

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

Временное (нестационарное) уравнение Шрёдингера (1.3.1) и (1.3.2) фактически вводилось как (четвёртый) постулат квантовой механики.

Домножая уравнение Шрёдингера на Ψ^* , а комплексно сопряжённое уравнение Шрёдингера на Ψ , получаем:

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

Вычитая из первого уравнение второе, находим:

$$i\hbar \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \right) = \Psi^* (\hat{H} \Psi) - \Psi (\hat{H} \Psi)^* \quad (5.1.1)$$

В левой части этого уравнения имеем:

$$\left. \frac{\partial}{\partial t} \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) \right|_{\rho(\mathbf{r}, t) = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2} = \frac{\partial \rho}{\partial t}$$

где $\rho(\mathbf{r}, t)$ – плотность вероятности обнаружить частицу в момент времени t в точке \mathbf{r} (см. соотношения (1.4.1) и (1.4.2)). Правая часть преобразуется к виду

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} (\Psi^* \Delta \Psi - \Psi \Delta \Psi^*) \Big|_{\Delta = \nabla \cdot \nabla} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) = \\ &= -i\hbar \left(-\frac{i\hbar}{2m} \right) \nabla (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) \end{aligned}$$

Поэтому из (5.1.1) следует:

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0}$$

где $\boxed{\mathbf{j} = -\frac{i\hbar}{2m} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*)}$.

Это соотношение называется *уравнением непрерывности* для плотности вероятности. В интегральной форме оно принимает вид:

$$-\frac{\partial}{\partial t} \int_v \rho(\mathbf{r}, t) dv = \int_v \operatorname{div} \mathbf{j} dv \Big|_{\text{т. Остр.-Гаусса}} = \oint_S \mathbf{j} d\mathbf{S}$$

S – поверхность, ограничивающая объём v . Интегральное уравнение показывает, что убыль вероятности $P = \int_v \rho(\mathbf{r}, t) dv$ нахождения частицы в объёме v равна потоку вероятности через границу объёма. Поэтому естественно истолковать вектор $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ как *плотность потока (тока) вероятности*.

Плотность потока вероятности, вычисленная для волны де Бройля с единичной амплитудой

$$\Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t) = e^{i(\mathbf{p}\mathbf{r} - Et)/\hbar}$$

определяется формулой $\mathbf{j} = \mathbf{p}/m = \mathbf{v}$, т.е. совпадает с вектором классической скорости частицы.

Упражнение 1. Доказать вышеупомянутый факт.

Этот результат полезно использовать при расчёте коэффициентов *прохождения*

$$\boxed{T(E) = \frac{|\mathbf{j}_{\text{прош}}|}{|\mathbf{j}_{\text{пад}}|}} \quad (5.1.2)$$

и *отражения*:

$$R(E) = \frac{|\mathbf{j}_{\text{отр}}|}{|\mathbf{j}_{\text{пад}}|} \quad (5.1.3)$$

частицы в потенциальном поле $U(\mathbf{r})$. В формулах (5.1.2) и (5.1.3) $\mathbf{j}_{\text{прош}}$, $\mathbf{j}_{\text{отр}}$ и $\mathbf{j}_{\text{пад}}$ – плотности потока вероятности прошедшей, отражённой и падающей волн соответственно. В случае одномерного движения частицы вдоль оси x :

$$\Psi(\mathbf{r}, t) \rightarrow \Psi(x, t); \quad U(\mathbf{r}) \rightarrow U(x)$$

так что

$$j_x = -\frac{i\hbar}{2m} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \right) = \frac{1}{m} \text{Re} [\Psi^* (\hat{p}_x \Psi)] \quad (5.1.4)$$

§2. Оператор изменения во времени физической величины. Интегралы движения. Коммутаторы. Скобки Пуассона

В общем случае оператор физической величины может явно зависеть от времени: $\hat{F} = \hat{F}(t)$. Пусть $\frac{\partial \hat{F}(t)}{\partial t}$ – производная по явной зависимости оператора от t . Среднее значение F в общем случае также зависит от времени:

$$\langle F \rangle \equiv \langle \Psi(t) | \hat{F}(t) | \Psi(t) \rangle$$

Пусть изменение во времени вектора состояния $|\Psi(t)\rangle$ описывается временным уравнением Шрёдингера¹:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle \quad (5.2.1)$$

Пользуясь формулой (5.2.1), а также тем, что $\hat{H}^+ = \hat{H}$, найдём производную среднего значения $\langle F \rangle$ по времени:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle F \rangle &= \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial t} \left| \hat{F} \right| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \left| \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \right| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \left| \hat{F} \right| \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right\rangle = \\ &= \frac{i}{\hbar} \left\langle \Psi \left| \hat{H} \hat{F} \right| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \left| \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \right| \Psi \right\rangle - \frac{i}{\hbar} \left\langle \Psi \left| \hat{F} \hat{H} \right| \Psi \right\rangle = \\ &= \left\langle \Psi \left| \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{F}] \right| \Psi \right\rangle \end{aligned} \quad (5.2.2)$$

¹В соответствии с четвёртым постулатом квантовой механики в общем случае динамика квантовой системы, т.е. зависимость её волновой функции от времени, полностью определяется уравнением Шрёдингера

В выражении $\frac{d}{dt}\langle F \rangle$ усреднение и оператор дифференцирования относятся к разным переменным, так что их можно переставить:

$$\frac{d}{dt}\langle F \rangle \equiv \left\langle \frac{dF}{dt} \right\rangle \quad (5.2.3)$$

Действительно:

$$\left[\begin{aligned} \langle F \rangle &= \sum_n F_n P_n \rightarrow \frac{d}{dt}\langle F \rangle = \sum_n \frac{dF_n}{dt} P_n \equiv \left\langle \frac{dF}{dt} \right\rangle \\ \langle F \rangle &= \int F dP \rightarrow \frac{d}{dt}\langle F \rangle = \int \frac{dF}{dt} dP \equiv \left\langle \frac{dF}{dt} \right\rangle \end{aligned} \right.$$

Таким образом, производная $\frac{dF}{dt}$ определена так, что её среднее значение равно производной по времени от среднего значения $\langle F \rangle$. Согласно общему определению (2.2.1) оператора физической величины,

$$\left\langle \frac{dF}{dt} \right\rangle = \left\langle \frac{d\hat{F}}{dt} \right\rangle_{\Psi} = \left\langle \Psi \left| \frac{d\hat{F}}{dt} \right| \Psi \right\rangle \quad (5.2.4)$$

Сравнивая (5.2.3) и (5.2.4) с (5.2.2), получим зависимость среднего значения физической величины от времени:

$$\frac{d}{dt}\langle F \rangle = \left\langle \Psi \left| \frac{d\hat{F}}{dt} \right| \Psi \right\rangle \quad (5.2.5)$$

где

$$\frac{d\hat{F}}{dt} = \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{F}] \quad (5.2.6)$$

– оператор изменения физической величины во времени, или уравнение движения оператора \hat{F} .

Из соотношений (5.2.5) и (5.2.6) следует, что если

- \hat{F} не зависит явно от времени t , т.е. $\partial \hat{F} / \partial t = 0$;
- \hat{F} коммутирует с гамильтонианом системы \hat{H} , т.е. $[\hat{H}, \hat{F}] = 0$,

то среднее значение величины F сохраняется во времени в произвольном состоянии $|\psi\rangle$, т.е. $\langle F \rangle = \text{const.}$ В таком случае говорят, что F – сохраняющаяся величина или *интеграл движения* для данной системы.

Определение 1. Величина, сохраняющая свое значение во времени, называется интегралом движения.

Как видим, одним из условий для интеграла движения F является условия совместной измеримости наблюдаемой F с гамильтонианом H .

Приведём примеры интегралов движения:

- $\hat{F} = \hat{H}$ и \hat{H} не зависит от времени t (гамильтониан замкнутой системы) – полная энергия замкнутой системы сохраняется;
- $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$. Если $\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}$ (свободное движение частицы массы m), то её импульс \mathbf{p} сохраняется.

Подчеркнём, что одна и та же физическая величина F в одних условиях может быть интегралом движения, а в других – нет. Например, если частица с импульсом \mathbf{p} движется не свободно, а в потенциальном поле $U(\mathbf{r})$, то

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{p}}] = \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}, \hat{\mathbf{p}} \right] + [U(\mathbf{r}), \hat{\mathbf{p}}] \Big|_{\text{5.1.1.7}} = i\hbar\nabla U(\mathbf{r}) \neq 0 \quad (5.2.7)$$

и её импульс \mathbf{p} , в отличие от свободного движения, не является интегралом движения.

В классической механике мы имеем дело с обобщёнными координатами $\mathbf{q} = (q_1, \dots, q_s)$, обобщёнными импульсами $\mathbf{p} = (p_1, \dots, p_s)$, а также с функциями обобщённых координат и импульсов $F = F(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$. Здесь s – количество независимых степеней свободы в механической системе. Полная производная по времени от величины F определяется соотношением

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial F}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial F}{\partial p_i} \dot{p}_i \right)$$

Подставляя, согласно уравнениям Гамильтона (см. § 40 т. I Л.Л., уравнения Гамильтона)

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

получим

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + \underbrace{\sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial F}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial F}{\partial p_i} \right)}_{\{H, F\}} = \frac{\partial F}{\partial t} + \{H, F\} \quad (5.2.8)$$

где $\{H, F\}$ – скобка Пуассона² для величин H и F (см. § 42 т. I Л.Л.).

Если неопределённость ΔF физической величины F мала по сравнению с $\langle F \rangle$, то среднее значение $\langle F \rangle$ должно меняться по тому же закону, что и классическое значение F (*принцип соответствия* классических уравнений

²Симеон Дени Пуассон (Siméon Denis Poisson, 1781-1840)

движения и усреднённых квантово-механических уравнений, т.е. уравнения для описания эволюции во времени квантово-механических средних или наблюдаемых на опыте величин). Сравнивая (5.2.8) с (5.2.5) и (5.2.6), получаем следующие соответствия:

$$\begin{aligned} F &\leftrightarrow \langle F \rangle \\ \frac{\partial F}{\partial t} &\leftrightarrow \left\langle \Psi \left| \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \right| \Psi \right\rangle \\ \{H, F\} &\leftrightarrow \frac{i}{\hbar} \langle \Psi | [\hat{H}, \hat{F}] | \Psi \rangle \end{aligned}$$

По этой причине коммутатор $[\hat{H}, \hat{F}]$ иногда называют *квантовой скобкой Пуассона*. При переходе к классическому пределу ($\hbar \rightarrow 0$) оператор $i[\hat{H}, \hat{F}]$ стремится к $\hbar \{H, F\}$. Для эрмитовости квантовой скобки Пуассона при ней вводится i . Указанное соответствие между коммутатором и скобкой Пуассона может быть использовано для определения явного вида операторов физических величин F .

§3. Производная по времени операторов координаты и импульса частицы в потенциальном поле. Теоремы Эренфеста

Координаты и импульсы являются независимыми переменными, не зависящими явно от времени. Поэтому, согласно (5.2.6), операторы производных этих величин по времени выражаются просто через квантовые скобки Пуассона. Итак, имеем:

$$\hat{\mathbf{v}} \equiv \frac{d\hat{\mathbf{r}}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\mathbf{r}}] = \frac{i}{\hbar} [\hat{T}, \hat{\mathbf{r}}] + \frac{i}{\hbar} \underbrace{[U(\hat{\mathbf{r}}), \hat{\mathbf{r}}]}_{=0}$$

где \hat{T} – оператор кинетической энергии. Второй коммутатор равен нулю, поскольку оператор координаты $\hat{\mathbf{r}}$ коммутирует сам с собой, с любой степенью $\hat{\mathbf{r}}^n$, а значит, с произвольной функцией оператора координаты:

$$U(\hat{\mathbf{r}}) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \frac{U^n(0)}{n!} \hat{\mathbf{r}}^n \rightarrow [U(\hat{\mathbf{r}}), \hat{\mathbf{r}}] = 0$$

Осталось вычислить коммутатор с оператором кинетической энергии:

$$[\hat{T}, \hat{\mathbf{r}}] = \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}, \hat{\mathbf{r}} \right] = -i\hbar \frac{\hat{\mathbf{p}}}{m}$$

Окончательно для оператора скорости частица получаем

$$\hat{\mathbf{v}} = \frac{\hat{\mathbf{p}}}{m} \quad (5.3.1)$$

Аналогично, определим оператор силы:

$$\hat{\mathbf{F}} \equiv \left. \frac{d\hat{\mathbf{p}}}{dt} \right|_{(5.2.6)} = \frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}, \hat{\mathbf{p}} \right] \Big|_{(5.2.7)} = -\nabla U(\hat{\mathbf{r}}) \quad (5.3.2)$$

Согласно уравнению (5.2.5), операторы $\frac{d\mathbf{r}}{dt}$ и $\frac{d\mathbf{p}}{dt}$ определяют скорости изменения средних значений координаты $\langle \hat{\mathbf{r}} \rangle$ и импульса $\langle \hat{\mathbf{p}} \rangle$ частицы, соответственно:

$$\left. \frac{d}{dt} \langle \hat{\mathbf{r}} \rangle \right|_{(5.3.1)} = \frac{\langle \hat{\mathbf{p}} \rangle}{m} \quad (5.3.3)$$

$$\left. \frac{d}{dt} \langle \hat{\mathbf{p}} \rangle \right|_{(5.3.2)} = -\langle \nabla U(\hat{\mathbf{r}}) \rangle \quad (5.3.4)$$

Из (5.3.3), (5.3.4) получается квантово-механический аналог уравнения Ньютона:

$$m \frac{d^2}{dt^2} \langle \hat{\mathbf{r}} \rangle = \langle \hat{\mathbf{F}} \rangle \quad (5.3.5)$$

Результаты с (5.3.3) по (5.3.5) – *теоремы Эренфеста*³ (1927 г.) – показывают, что средние значения квантовых величин (операторов координаты и импульса) подчиняются уравнениям классической механики. Эренфест доказал предельное соответствие (принцип соответствия) квантовой и классической механики, а именно: уравнения движения классической механики есть предельный случай более общих уравнений квантовой механики.

Однако найденные Эренфестом уравнения не тождественны ньютоновским. Действительно, стоящая в правой части (5.3.5) средняя сила, вообще говоря, не совпадает с классической силой, действующей в точке $\langle \hat{\mathbf{r}} \rangle$:

$$\langle \hat{\mathbf{F}}(\mathbf{r}) \rangle \neq \mathbf{F}(\langle \hat{\mathbf{r}} \rangle) \quad (5.3.6)$$

Для левой и правой частей (5.3.6) имеем:

$$\begin{aligned} \langle \hat{\mathbf{F}}(\mathbf{r}) \rangle &= \left\langle \hat{\mathbf{F}}(\langle \mathbf{r} \rangle) + (\hat{\mathbf{r}} - \langle \hat{\mathbf{r}} \rangle) \nabla \mathbf{F}(\langle \hat{\mathbf{r}} \rangle) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} (\hat{r}_\alpha - \langle \hat{r}_\alpha \rangle) (\hat{r}_\beta - \langle \hat{r}_\beta \rangle) \cdot \frac{\partial^2 \mathbf{F}(\langle \hat{\mathbf{r}} \rangle)}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} + \dots \right\rangle \end{aligned} \quad (5.3.7)$$

При усреднении член с $\nabla \mathbf{F}$ в (5.3.7) исчезает, так что

³Пауль Эренфест (Paul Ehrenfest, 1880-1933)

$$\langle \hat{\mathbf{F}}(\mathbf{r}) \rangle \approx \mathbf{F}(\langle \hat{\mathbf{r}} \rangle) + \frac{1}{2} \langle (\langle \hat{r}_\alpha - \langle \hat{r}_\alpha \rangle)(\langle \hat{r}_\beta - \langle \hat{r}_\beta \rangle) \rangle \times \frac{\partial^2 \mathbf{F}(\langle \hat{\mathbf{r}} \rangle)}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} \quad (5.3.8)$$

Из (5.3.8) следует, что свободное движение ($\mathbf{F} = 0$), движение в однородном поле ($\mathbf{F} = \text{const}$) или в поле упругой силы (гармонический осциллятор с $\mathbf{F} = -m\omega^2 \mathbf{r}$) всегда классичны в смысле выполнения точного равенства:

$$\left. \langle \hat{\mathbf{F}}(\mathbf{r}) \rangle \right|_{(5.3.5)} = m \frac{d^2}{dt^2} \langle \hat{\mathbf{r}} \rangle = \mathbf{F}(\langle \hat{\mathbf{r}} \rangle) \quad (5.3.9)$$

В остальных случаях равенство (5.3.9) выполняется приближённо, только если волновая функция частицы локализована в достаточно малой области пространства Δr (размер области, где плотность вероятности $|\Psi|^2$ существенно отлична от нуля) по сравнению с размером L области существенного изменения силы.

$$\Delta r \ll L \quad (5.3.10)$$

При *условии классичности движения* (5.3.10) вторым слагаемым в (5.3.8) можно пренебречь, и тогда движение области локализации частицы определяется вторым законом Ньютона.

Теоремы Эренфеста позволяют понять, почему движение электрона в электронно-лучевой трубке описывается классическими уравнениями, тогда как движение электрона в атоме – квантовыми.

Глава 6

Теория представлений

§1. Матричные представления

В случае когда спектр оператора является дискретным, возникают матричные представления. Пусть спектр оператора \hat{G} (например, оператора Гамильтона, хотя с равным успехом это может быть оператор другой физической величины) является чисто дискретным, так что

$$\hat{G}|n\rangle = g_n |n\rangle, \quad |n\rangle \equiv |\psi_n\rangle$$

где $n = 1, 2, \dots$ – индекс состояний дискретного спектра. Из условия полноты (3.3.11)

$$\sum_n |n\rangle \langle n| = \mathbf{1}$$

следует, что произвольный вектор состояния $|\psi\rangle$ может быть разложен по собственным векторам $|n\rangle$ следующим образом

$$|\psi\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n|\psi\rangle$$

Как видим, набор всех амплитуд $\langle n|\psi\rangle$ и волновая функция ψ в данном g -представлении (если $\hat{G} = \hat{H}$ – оператор Гамильтона, то говорят об энергетическом E -представлении) обладают одинаковой информативностью, поэтому в g -представлении волновую функцию можно изобразить в виде бесконечной «столбцовой матрицы»:

$$\langle n|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \langle 1|\psi\rangle \\ \langle 2|\psi\rangle \\ \dots \end{pmatrix}$$

Результат действия произвольного оператора \hat{F} в g -представлении на вектора состояния $|\psi\rangle$ имеет вид

$$\begin{aligned}\langle n|\hat{F}\psi\rangle &= \left\langle n\left|\hat{F}\left(\sum_{n'}|n'\rangle\langle n'|\right)\psi\right\rangle = \sum_{n'}\langle n|\hat{F}|n'\rangle\langle n'|\psi\rangle = \\ &= \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \dots \\ F_{21} & F_{22} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle 1|\psi\rangle \\ \langle 2|\psi\rangle \\ \dots \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (6.1.1)$$

Следовательно, матрица (6.1.1) с элементами $F_{nn'} = \langle n|\hat{F}|n'\rangle$ есть оператор \hat{F} в g -представлении. В таком случае говорят о матричном представлении оператора \hat{F} в базисе $\{|n\rangle\}$ собственных векторов оператора \hat{G} . Величина $\langle n|\hat{F}\psi\rangle$ есть результат умножения матрицы $F_{nn'}$ на столбец $\langle n'|\psi\rangle$.

В матричном представлении оператор \hat{F}^\dagger является эрмитово сопряжённым по отношению к оператору \hat{F} , если

$$\langle n'|\hat{F}^\dagger|n\rangle\Big|_{(3.2.6)} = \langle n|\hat{F}|n'\rangle^*$$

Иными словами, элементы эрмитово сопряжённой матрицы F^\dagger получаются из элементов матрицы F с помощью операций транспонирования ($n' \rightleftharpoons n$) и комплексного сопряжения.

Для эрмитова оператора $\hat{F} = \hat{F}^\dagger$

$$F_{n'n} = F_{nn'}^*$$

т.е. эрмитову оператору соответствует эрмитова матрица. Для диагональных матричных элементов $n' = n$: $F_{nn} = F_{nn}^*$, т.е. они для эрмитовой матрицы действительны.

В матричном представлении произведение двух произвольных операторов \hat{A} и \hat{B} сводится к произведению матриц, соответствующих этим операторам:

$$\langle n|\hat{A}\hat{B}|n''\rangle = \sum_{n'}\langle n|\hat{A}|n'\rangle\langle n'|\hat{B}|n''\rangle = \sum_{n'}A_{nn'}B_{n'n''}$$

В матричном представлении задача на собственные векторы и собственные значения оператора \hat{F} принимает вид

$$\hat{F}|f\rangle = f|f\rangle \xrightarrow{(6.1.1)} \sum_{n'}F_{nn'}\langle n'|f\rangle = f\langle n|f\rangle = f\delta_{nn'}\langle n'|f\rangle$$

т.е. сводится к решению системы алгебраических уравнений с нулевой правой частью

$$\sum_{n'}(F_{nn'} - f\delta_{nn'})\langle n'|f\rangle = 0$$

Эта система разрешима, если детерминант матрицы, составленный из коэффициентов уравнений, обращается в нуль

$$\det \|F_{nn'} - f\delta_{nn'}\| = 0$$

Корнями этого уравнения являются собственные значения f .

В собственном f -представлении оператор \widehat{F} есть диагональная матрица

$$\langle f' | \widehat{F} | f \rangle = f \langle f' | f \rangle = f \delta_{f'f}$$

При этом диагональными элементами являются собственные значения оператора \widehat{F} .

§2. Унитарное преобразование векторов состояний и операторов

Рассмотрим теперь вопрос, как преобразуются матрицы векторов состояний и операторов при переходе от одного дискретного базиса к другому (или при переходе от одного представления к другому).

Пусть спектры операторов \widehat{L} и \widehat{M} дискретны:

$$\begin{aligned}\widehat{L} |\lambda\rangle &= \lambda |\lambda\rangle, \quad |\lambda\rangle = |\chi_\lambda\rangle \\ \widehat{M} |\mu\rangle &= \mu |\mu\rangle, \quad |\mu\rangle = |\varphi_\mu\rangle\end{aligned}$$

Вектор состояния $|\psi\rangle$ может быть разложен как по базисным векторам $|\lambda\rangle$, так и по базисным векторам $|\mu\rangle$, т.е.

$$|\psi\rangle = \sum_{\lambda} |\lambda\rangle \langle \lambda | \psi \rangle = \sum_{\mu} |\mu\rangle \langle \mu | \psi \rangle$$

Обозначим:

$$\begin{aligned}\langle \lambda | \psi \rangle &= \langle \chi_\lambda | \psi \rangle = \psi_\lambda \\ \langle \mu | \psi \rangle &= \langle \varphi_\mu | \psi \rangle = \psi'_\mu\end{aligned}$$

где, в соответствии с предыдущим параграфом, ψ_λ – волновая функция в λ -представлении (вектор-столбец), ψ'_μ – волновая функция в μ -представлении. Тогда каждый элемент μ -базиса можно разложить по элементам λ -базиса:

$$\psi'_\mu = \langle \mu | \psi \rangle = \sum_{\lambda} \underbrace{\langle \mu | \lambda \rangle}_{U_{\mu\lambda}} \langle \lambda | \psi \rangle = \sum_{\lambda} U_{\mu\lambda} \psi_\lambda \quad (6.2.1)$$

где $U_{\mu\lambda}$ – матрица перехода от волновой функции ψ_λ к волновой функции ψ'_μ . Эта же матрица связывает друг с другом базисные векторы

$$\begin{aligned}\langle \mu | &= \sum_{\lambda} \underbrace{\langle \mu | \lambda \rangle}_{U_{\mu\lambda}} \langle \lambda | = \sum_{\lambda} U_{\mu\lambda} \langle \lambda | \\ |\mu\rangle &= \sum_{\lambda} |\lambda\rangle \langle \lambda | \mu \rangle = \sum_{\lambda} U_{\mu\lambda}^* |\lambda\rangle\end{aligned}$$

Из условий ортонормировки имеем:

$$\begin{aligned}\langle \mu | \mu' \rangle &= \delta_{\mu\mu'} \\ \langle \lambda | \lambda' \rangle &= \delta_{\lambda\lambda'}\end{aligned}$$

поэтому

$$\delta_{\mu\mu'} = \langle \mu | \mu' \rangle = \sum_{\lambda} \sum_{\lambda'} \underbrace{\langle \mu | \lambda \rangle}_{U_{\mu\lambda}} \underbrace{\langle \lambda | \lambda' \rangle}_{\delta_{\lambda\lambda'}} \underbrace{\langle \lambda' | \mu' \rangle}_{(U^\dagger)_{\lambda'\mu'}} = \sum_{\lambda} U_{\mu\lambda} (U^\dagger)_{\lambda\mu'}$$

где $(U^\dagger)_{\lambda\mu'}$ – матричные элементы эрмитово сопряжённой матрицы U^\dagger (см. предыдущий параграф).

Определение 1. Оператор \hat{U} называется унитарным, если $\hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1}$, т.е. $\hat{U}^\dagger \hat{U} = \hat{U} \hat{U}^\dagger = \mathbb{1}$

Очевидно, что унитарному оператору соответствует унитарная матрица. Действительно, если $\hat{U}^\dagger \hat{U} = \mathbb{1}$, то

$$\sum_{n'} U_{nn'} (U^\dagger)_{n'n''} = \delta_{nn''}$$

отсюда $U^\dagger = U^{-1}$.

Итак, мы доказали, что преобразование вектора состояния из одного представления в другое является унитарным:

$$|\psi'\rangle = \hat{U} |\psi\rangle \quad (6.2.2)$$

Здесь, согласно соотношению (6.2.1), унитарный оператор \hat{U} переводит вектор некоторого состояния $|\psi\rangle$ в исходном λ -представлении в вектор этого же состояния в другом μ -представлении.

Пусть \hat{F} – оператор физической величины в исходном λ -представлении, \hat{F}' – соответствующий оператор в новом μ -представлении. Выразим их друг через друга. Для этого запишем преобразование матричных элементов при переходе от одного представления к другому:

$$\begin{aligned}F_{\mu\mu'} = \langle \mu | \hat{F} | \mu' \rangle &= \sum_{\lambda} \sum_{\lambda'} \underbrace{\langle \mu | \lambda \rangle}_{U_{\mu\lambda}} \underbrace{\langle \lambda | \hat{F} | \lambda' \rangle}_{F_{\lambda\lambda'}} \langle \lambda' | \mu' \rangle \Bigg|_{(6.2.1)} = \\ &= \sum_{\lambda} \sum_{\lambda'} U_{\mu\lambda} F_{\lambda\lambda'} (U^\dagger)_{\lambda'\mu'}\end{aligned} \quad (6.2.3)$$

Следовательно матрицы F' и F одного и того же оператора \hat{F} в μ - и λ -представлениях связаны друг с другом следующим образом

$$\boxed{F' = U F U^\dagger} \quad (6.2.4)$$

Умножая обе части равенства (6.2.4) слева на U^\dagger , а справа на U , получаем

$$\boxed{F = U^\dagger F' U} \quad (6.2.5)$$

Из матричных равенства (6.2.4) и (6.2.5) следуют унитарные преобразования оператора \hat{F} физической величины между исходным и новым представлениями:

$$\boxed{\hat{F}' = \hat{U} \hat{F} \hat{U}^\dagger} \quad (6.2.4')$$

$$\boxed{\hat{F} = \hat{U}^\dagger \hat{F}' \hat{U}} \quad (6.2.5')$$

В классе унитарных преобразований векторов состояний и операторов справедливы следующие утверждения:

1. Скалярное произведение любых двух векторов $|\psi_1\rangle$ и $|\psi_2\rangle$ инвариантно к их унитарному преобразованию:

$$\langle \psi'_1 | \psi'_2 \rangle = \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle$$

2. Унитарные преобразования не меняют собственных значений наблюдаемой (эрмитова оператора): если $\hat{F} |f\rangle = f |f\rangle$, то $\boxed{\hat{F}' |f'\rangle = f |f'\rangle}$

3. Унитарные преобразования не нарушают эрмитовости оператора: если $\hat{F}^\dagger = \hat{F}$, то $(\hat{F}')^\dagger = \hat{F}'$

4. Унитарные преобразования сохраняют коммутационные соотношения: если $[\hat{F}, \hat{G}] = \hat{K}$, то $[\hat{F}', \hat{G}'] = \hat{K}'$

5. Значения матричных элементов и средние значения наблюдаемых не меняются при унитарных преобразованиях: $\boxed{\langle \psi_1 | \hat{F} | \psi_2 \rangle = \langle \psi'_1 | \hat{F}' | \psi'_2 \rangle}$

Упражнение 1. Доказать утверждения 1-5.

Из сформулированных выше утверждений можно сделать вывод, что все физические (наблюдаемые) величины, которые можно сравнить с данными эксперимента, не меняются при унитарном преобразовании (в частности, при смене представления). Поэтому при унитарности преобразования физическое содержание теории остаётся неизменным. В классической механике преобразования с такими свойствами называются каноническими (см. § 45 т. I Л.Л.). Таким образом, унитарные преобразования в квантовой механике – аналог канонических преобразований в классической.

В заключение этого раздела вернёмся к Теореме 1 (§ 1 гл. 4) об одновременной измеримости двух физических величин \hat{F} и \hat{G} . Докажем достаточность утверждения теоремы при вырожденном спектре оператора \hat{F} . Пусть \hat{F} имеет собственные значения $f_n \rightarrow \left\{ \left| \psi_n^{(i)} \right\rangle \right\} \equiv |n^{(i)}\rangle$, $i = 1 \dots k$ где $k -$

кратность вырождения собственного значения f_n . Но тогда любая линейная комбинация векторов $|n^{(1)}\rangle, |n^{(2)}\rangle, \dots, |n^{(k)}\rangle$ также является собственным вектором оператора \hat{F} , отвечающим собственному значению f_n .

Пусть унитарная матрица U есть матрица перехода от одного ортонормированного набора векторов $\{|n^{(i)}\rangle\}$ к другому $\{|n'^{(i)}\rangle\}$, т.е.

$$|n'^{(i)}\rangle = \sum_j U_{ij} |n^{(j)}\rangle$$

Тогда в представлении векторов $\{|n'^{(i)}\rangle\}$ матрица оператора \hat{G} имеет вид

$$G' = UGU^\dagger$$

Из линейной алгебры известно, что подходящим унитарным преобразованием любая эрмитова матрица может быть приведена к диагональному виду. После такого преобразования имеем:

$$G'_{ij} = g_i \delta_{ij} \quad \text{или} \quad \hat{G} |n'^{(i)}\rangle = g_i |n'^{(i)}\rangle$$

Таким образом векторы $|n'^{(1)}\rangle, |n'^{(2)}\rangle \dots |n'^{(k)}\rangle$ являются искомыми собственными векторами как для оператора \hat{F} , так и для оператора \hat{G} . Теорема доказана.

§3. Координатное и импульсное представления

Состояние частицы (квантовой системы) в точке \mathbf{r} по определению задаётся вектором состояния $|\mathbf{r}\rangle$, состояние частицы с импульсом \mathbf{p} – вектором $|\mathbf{p}\rangle$. Поскольку координата – физическая величина, то ей соответствует оператор $\hat{\mathbf{r}}$, для которого векторы $|\mathbf{r}\rangle$ – собственные векторы с соответствующими собственными значениями:

$$\hat{\mathbf{r}} |\mathbf{r}'\rangle = \mathbf{r}' |\mathbf{r}'\rangle \quad (6.3.1)$$

Здесь \mathbf{r}' – собственное значение оператора координаты (действительный радиус-вектор), и оно соответствует тому, что частица находится в точке с координатами \mathbf{r}' , а $|\mathbf{r}'\rangle$ – собственный вектор, отвечающий собственному значению \mathbf{r}' .

Те же самые слова можно произнести и для импульса частицы:

$$\hat{\mathbf{p}} |\mathbf{p}'\rangle = \mathbf{p}' |\mathbf{p}'\rangle \quad (6.3.2)$$

Здесь \mathbf{p}' – собственное значение оператора импульса, и оно соответствует тому, что частица обладает импульсом \mathbf{p}' .

Домножая соотношение (6.3.2) слева на $\langle \mathbf{p}'' |$, получим

$$\langle \mathbf{p}'' | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{p}' \rangle = \mathbf{p}' \langle \mathbf{p}'' | \mathbf{p}' \rangle$$

и учитывая, что собственные векторы состояний непрерывного спектра нормированы на δ -функцию (см. (3.4.3)):

$$\langle \mathbf{p}'' | \mathbf{p}' \rangle = \delta(\mathbf{p}'' - \mathbf{p}')$$

находим, что в \mathbf{p} -представлении «матрица» оператора импульса имеет вид:

$$\boxed{\langle \mathbf{p}'' | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{p}' \rangle = \mathbf{p}' \delta(\mathbf{p}'' - \mathbf{p}')} \quad (6.3.3)$$

Аналогично с учётом непрерывного характера спектра оператора координаты (6.3.1) (его спектр – всё вещественное трёхмерное пространство) находим, что «матрица» оператора координаты в собственном, т.е. координатном \mathbf{r} -представлении, имеет вид:

$$\boxed{\langle \mathbf{r}'' | \hat{\mathbf{r}} | \mathbf{r}' \rangle = \mathbf{r}' \delta(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}')} \quad (6.3.4)$$

Из § 3 гл. 3, оператор

$$\hat{P}_{\mathbf{r}} = |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| \quad (6.3.5)$$

проектирует любой вектор $|\psi\rangle$ на базисный вектор состояний с координатой \mathbf{r}

$$\hat{P}_{\mathbf{r}} |\psi\rangle = |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r} | \psi \rangle = \langle \mathbf{r} | \psi \rangle |\mathbf{r}\rangle \quad (6.3.6)$$

Здесь проекция $\langle \mathbf{r} | \psi \rangle$ показывает, как выглядит состояние $|\psi\rangle$ в точке \mathbf{r} . Но это не что иное как, по определению, волновая функция:

$$\boxed{\langle \mathbf{r} | \psi \rangle \equiv \psi(\mathbf{r})} \quad (6.3.7)$$

Разложим $\forall |\psi\rangle \in \mathcal{H}$ по базису $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ с учётом условия полноты для векторов состояний непрерывного спектра (§ 4 гл. 3):

$$|\psi\rangle = \int |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r} | \psi \rangle d\mathbf{r} \quad (6.3.8)$$

Анализируя соотношения (6.3.7) и (6.3.8), можно заключить, что континуум компонент вектора $|\psi\rangle$ в базисе $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ есть комплекснозначная функция вещественного аргумента \mathbf{r} или волновая функция в координатном (\mathbf{r} -) представлении.

Аналогично можно построить волновую функцию в импульсном (\mathbf{p} -) представлении

$$|\Phi\rangle = \int |\mathbf{p}\rangle \langle \mathbf{p} | \Phi \rangle d\mathbf{p} \quad (6.3.8')$$

где

$$\langle \mathbf{p} | \Phi \rangle \equiv \Phi(\mathbf{p}) \quad (6.3.7')$$

следует рассматривать как комплекснозначную функцию вещественной переменной \mathbf{p} . Её физический смысл $|\Phi(\mathbf{p})|^2 d\mathbf{p}$ – вероятность обнаружить значения импульса частицы в интервале $(\mathbf{p}, \mathbf{p} + d\mathbf{p})$ был выявлен ранее в § 1 гл. 2, где $C(\mathbf{p}) \equiv \Phi(\mathbf{p})$.

Пусть $|\psi\rangle \equiv |\mathbf{p}\rangle$, тогда (6.3.6) имеем:

$$\hat{P}_{\mathbf{r}} |\mathbf{p}\rangle = \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle |\mathbf{r}\rangle \quad (6.3.6')$$

где волновая функция $\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle$ описывает состояние частицы с определённым импульсом \mathbf{p} в точке с радиусом-вектором \mathbf{r} , т.е. свободную частицу, которой отвечает волна де Бройля:

$$\Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t)|_{(2.1.2)} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{(3/2)}} e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r} - Et)} \Big|_{(6.3.6')} = \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle e^{-iEt/\hbar} \quad (6.3.9)$$

Теперь легко получить связь между волновыми функциями в координатном и импульсном представлениях:

$$\psi(\mathbf{r}) \equiv \langle \mathbf{r} | \psi \rangle = \int \underbrace{\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle}_{\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})} \underbrace{\langle \mathbf{p} | \psi \rangle}_{\psi(\mathbf{p})} d\mathbf{p} = \int \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{p}) d\mathbf{p} \quad (6.3.10)$$

– аналог построения волнового пакета из волн де Бройля (см. (2.1.4)). Также можно записать:

$$\psi(\mathbf{p}) \equiv \langle \mathbf{p} | \psi \rangle = \int \underbrace{\langle \mathbf{p} | \mathbf{r} \rangle}_{\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle^*} \langle \mathbf{r} | \psi \rangle d\mathbf{r} = \int \psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (6.3.11)$$

– Фурье-образ волновой функции $\psi(\mathbf{r})$ (см. (2.1.5)).

Определим, как действуют операторы координаты \mathbf{r} и импульса \mathbf{p} на произвольный вектор состояний в собственном базисе (представлении). Подействуем сначала на произвольный вектор состояния оператором координаты \mathbf{r} :

$$\hat{\mathbf{r}} |\psi\rangle = |\varphi\rangle \quad (6.3.12)$$

где $|\varphi\rangle$ – неизвестный пока вектор. В базисе собственных состояний оператора координаты вид неизвестного состояния получается разложением его по базису состояний $\{|\mathbf{r}\rangle\}$. Проекция этого разложения по определению дают значения состояния $|\varphi\rangle$ в точке с координатой \mathbf{r} , т.е. волновую функцию

$\varphi(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned}
 \langle \mathbf{r} | \varphi \rangle &\equiv \varphi(\mathbf{r})|_{(6.3.12)} = \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{r}} | \psi \rangle = \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{1}_{\mathbf{r}'} | \psi \rangle = \\
 &= \left\langle \mathbf{r} \left| \hat{\mathbf{r}} \int d\mathbf{r}' \left| \mathbf{r}' \right\rangle \langle \mathbf{r}' | \psi \right\rangle \right\rangle = \int d\mathbf{r}' \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{r}} | \mathbf{r}' \rangle \psi(\mathbf{r}') \Big|_{(6.3.4)} = \\
 &= \int d\mathbf{r}' \mathbf{r}' \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') = \mathbf{r} \psi(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r})
 \end{aligned} \tag{6.3.13}$$

Как видим, в координатном представлении действие оператора координаты $\hat{\mathbf{r}}$ на волновую функцию $\psi(\mathbf{r})$ сводится к умножению последней на действительный вектор \mathbf{r} .

Упражнение 1. Следуя схеме (6.3.13), показать, что действие произвольной функции от оператора координаты $U(\hat{\mathbf{r}}) \equiv \hat{U}(\mathbf{r})$ на волновую функцию $\psi(\mathbf{r})$ также сводится к её умножению на вещественную функцию $U(\mathbf{r})$, т.е. что $U(\hat{\mathbf{r}}) = U(\mathbf{r})$.

В § 2 гл. 2 при определении оператора физической величины через среднее значение уже были получены в координатном представлении упомянутые выражения для операторов $\hat{\mathbf{r}}$ и $U(\hat{\mathbf{r}})$ (см. (2.2.4) и (2.2.5) соответственно).

Подействуем теперь оператором импульса $\hat{\mathbf{p}}$ на произвольный вектор:

$$\hat{\mathbf{p}} |\psi\rangle = |\chi\rangle \tag{6.3.14}$$

В базисе собственных состояний $\{|\mathbf{p}\rangle\}$ вид неизвестного состояния получается разложением его по данному базису. Проекция этого разложения по определению дают значения состояния $|\chi\rangle$ в точке с импульсом \mathbf{p} :

$$\begin{aligned}
 \langle \mathbf{p} | \chi \rangle &\equiv \chi(\mathbf{p})|_{(6.3.14)} = \langle \mathbf{p} | \hat{\mathbf{p}} | \psi \rangle = \langle \mathbf{p} | \hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{1}_{\mathbf{p}'} | \psi \rangle = \\
 &= \left\langle \mathbf{p} \left| \hat{\mathbf{p}} \int d\mathbf{p}' \left| \mathbf{p}' \right\rangle \langle \mathbf{p}' | \psi \right\rangle \right\rangle = \int d\mathbf{p}' \langle \mathbf{p} | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{p}' \rangle \psi(\mathbf{p}') \Big|_{(6.3.3)} = \\
 &= \int d\mathbf{p}' \mathbf{p}' \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \psi(\mathbf{p}') = \mathbf{p} \psi(\mathbf{p}) = \chi(\mathbf{p})
 \end{aligned} \tag{6.3.15}$$

Таким образом получаем, что, как и для оператора координаты в координатном представлении, действие оператора импульса в собственном представлении сводится к умножению волновой функции в импульсном представлении на значение импульса \mathbf{p} .

Упражнение 2. Следуя схеме (6.3.15), показать, что действие произвольной функции от оператора импульса $F(\hat{\mathbf{p}}) \equiv \hat{F}(\mathbf{p})$ на волновую функцию $\psi(\mathbf{p})$ сводится её умножению на вещественную функцию $F(\mathbf{p})$, т.е. $F(\hat{\mathbf{p}}) = F(\mathbf{p})$.

Теперь займёмся важной задачей преобразования уравнения Шрёдингера из координатного представления в импульсное. Стационарное уравнение Шрёдингера для частицы с массой m в координатном представлении имеет вид:

$$\hat{H}|\psi\rangle = \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \hat{U}(\mathbf{r}) \right) |\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (6.3.16)$$

Проводим преобразования (6.3.16) по известной схеме:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p} | \hat{H} | \psi \rangle &= \langle \mathbf{p} | \hat{H} \cdot \mathbb{1}_{\mathbf{p}'} | \psi \rangle = \int d\mathbf{p}' \langle \mathbf{p} | \hat{H} | \mathbf{p}' \rangle \langle \mathbf{p}' | \psi \rangle = \\ &= \int d\mathbf{p}' \left[\langle \mathbf{p} | \hat{T} | \mathbf{p}' \rangle + \langle \mathbf{p} | \hat{U}(\mathbf{r}) | \mathbf{p}' \rangle \right] \psi(\mathbf{p}') \end{aligned}$$

В соответствии с Упр. 2 для действия $F(\hat{\mathbf{p}})$ получаем:

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{p}' \langle \mathbf{p} | \hat{T} | \mathbf{p}' \rangle \psi(\mathbf{p}') \Big|_{\text{упр. 2}} &= \int d\mathbf{p}' \left\langle \mathbf{p} \left| \frac{\mathbf{p}'^2}{2m} \right| \mathbf{p}' \right\rangle \psi(\mathbf{p}') = \\ &= \int d\mathbf{p}' \frac{\mathbf{p}'^2}{2m} \underbrace{\langle \mathbf{p} | \mathbf{p}' \rangle}_{\delta(\mathbf{p}-\mathbf{p}')} \psi(\mathbf{p}') = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \psi(\mathbf{p}) \end{aligned} \quad (6.3.17)$$

Матричный элемент $\langle \mathbf{p} | \hat{U}(\mathbf{r}) | \mathbf{p}' \rangle$ нам пока неизвестен. «Расщепим» его единичными операторами:

$$\langle \mathbf{p} | \hat{U}(\mathbf{r}) | \mathbf{p}' \rangle = \langle \mathbf{p} | \mathbb{1}_{\mathbf{r}} \cdot \widehat{U(\mathbf{r})} \cdot \mathbb{1}_{\mathbf{r}'} | \mathbf{p}' \rangle = \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \underbrace{\langle \mathbf{p} | \mathbf{r} \rangle}_{(\mathbf{r}|\mathbf{p})^*} \underbrace{\langle \mathbf{r} | \hat{U}(\mathbf{r}) | \mathbf{r}' \rangle}_{U(\mathbf{r}')\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \langle \mathbf{r}' | \mathbf{p}' \rangle$$

После одного интегрирования по координате \mathbf{r}' , получаем:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p} | \hat{U}(\mathbf{r}) | \mathbf{p}' \rangle &= \int d\mathbf{r} \psi_{\mathbf{p}'}^*(\mathbf{r}) U(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \Big|_{(6.3.9)} = \\ &= \boxed{\frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{r} e^{-\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}-\mathbf{p}')\mathbf{r}} U(\mathbf{r}) = W(\mathbf{p}-\mathbf{p}')} \end{aligned} \quad (6.3.18)$$

Итак, матричный элемент оператора потенциальной энергии в импульсном представлении связан с Фурье-образом потенциала $U(\mathbf{r})$. В \mathbf{r} -представлении оператор потенциальной энергии $U(\mathbf{r})$ является локальным (он зависит от одной переменной), а в \mathbf{p} -представлении оператор потенциальной энергии $W(\mathbf{p}-\mathbf{p}')$ становится нелокальным, т.е. зависит от двух переменных \mathbf{p} и \mathbf{p}' .

С учётом преобразований (6.3.17) и (6.3.18), стационарное уравнение Шрёдингера в импульсном представлении принимает вид:

$$\boxed{\frac{\mathbf{p}^2}{2m} \psi(\mathbf{p}) + \int W(\mathbf{p}-\mathbf{p}') \psi(\mathbf{p}') d\mathbf{p}' = E \psi(\mathbf{p})} \quad (6.3.19)$$

Следовательно, в \mathbf{p} -представлении уравнение Шрёдингера в общем случае становится интегральным. Разумеется, интегральное уравнение (6.3.19) получается только при условии, что Фурье-образ потенциала (6.3.18) существует.

Уравнение Шрёдингера в импульсном представлении, конечно, эквивалентно уравнению Шрёдингера в координатном, поскольку одно получается из другого фактически преобразованием Фурье. Однако, в некоторых случаях уравнение в p -представлении решается проще, и этим можно воспользоваться в практических расчётах (см. например задачу 1 из второго задания). В рамках разработанных в этом параграфе схем преобразований можно также получить выражения для оператора координаты в импульс-

ном представлении: $\hat{\mathbf{r}} = i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}$, и для оператора импульса в координатном

представлении: $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}$.

§4. Оператор эволюции. Представление Шрёдингера и Гайзенберга. Уравнение Гайзенберга для операторов физических величин

Представления Шрёдингера и Гайзенберга – это не совсем те представления, о которых говорилось в предыдущих параграфах. Здесь речь пойдёт не о выборе базиса для волновой функции и не о представлении векторов и операторов в виде матриц. В контексте этого параграфа мы будем говорить о представлении изменения состояния во времени или о разных способах описания *временной эволюции* квантовой системы. Фактически речь пойдёт о разных способах введения времени в формальную схему квантовой механики. В классической механике обычно применяется термин «уравнение движения», ибо рассматривается изменение пространственного положения частицы. Мы будем применять термин «уравнение эволюции во времени». Он является более общим, т.е. могут изменяться и внутренние свойства системы, не сводящиеся к перемещению в пространстве. Иногда вместо представлений говорят о *картине* Шрёдингера или Гайзенберга.

В *представлении Шрёдингера* операторы, как правило, не зависят явно от времени, а вся зависимость от времени входит через векторы состояния $|\Psi(t)\rangle$. Зависимость вектора состояния от времени определяется уравнением Шрёдингера

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle \quad (6.4.1)$$

Пусть по определению

$$|\Psi(t)\rangle = \hat{U}(t) |\Psi(0)\rangle \quad (6.4.2)$$

где $\hat{U}(t)$ – оператор эволюции, отображающий пространство векторов $|\Psi(0)\rangle$ в начальный момент времени $t = 0$ в пространство векторов $|\Psi(t)\rangle$ в момент времени t . Из сохранения во времени нормировки состояний

$$\langle \Psi(t) | \Psi(t) \rangle = \langle \Psi(0) | \hat{U}^\dagger(t) \hat{U}(t) | \Psi(0) \rangle = \langle \Psi(0) | \Psi(0) \rangle$$

следует, что

$$\hat{U}^\dagger(t) \hat{U}(t) = 1$$

т.е. унитарность оператора эволюции (см. § 2 гл. 6).

Для получения в явном виде оператора $\hat{U}(t)$ подставим определение (6.4.2) в уравнение Шрёдингера (6.4.1):

$$\left\{ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t) - \hat{H} \hat{U}(t) \right\} |\Psi(0)\rangle = 0$$

Поскольку состояния $|\Psi(0)\rangle$ задано, т.е. произвольное, то соотношения (6.4.1) и (6.4.2) сводятся к операторному уравнению

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t) = \hat{H} \hat{U}(t) \quad (6.4.3)$$

Если \hat{H} не зависит от t , т.е. $\partial \hat{H} / \partial t = 0$, то решение операторного уравнения (6.4.3) с начальным условием $\hat{U}(0) \neq 1$ (см. (6.4.2)) можно записать в виде

$$\boxed{\hat{U}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t}} \quad (6.4.4)$$

Определение 1. *Операторная экспонента задаётся рядом степенных операторов*

$$e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t \right)^n \quad (6.4.5)$$

Мы видим, что изменение с течением времени волновой функции может быть представлено как результат унитарного преобразования, оператор \hat{U} которого зависит от времени.

Определение 2. *Описание временной эволюции квантовой системы, когда вектор состояния (или волновая функция) зависит от времени, а операторы не зависят, называется представлением Шрёдингера*

Рассмотрим другой способ описания временной эволюции системы или другой способ введения времени – *представление Гайзенберга*. Идея состоит в том, чтобы перенести зависимость от времени на операторы, тогда как волновая функция от времени не зависит, т.е. она неподвижна. Иными словами,

попытаемся для описания временной эволюции системы использовать только начальное состояние $|\Psi(0)\rangle$. Далее совершим над векторами состояния в представлении Шрёдингера унитарное преобразование посредством зависящего от времени оператора $\hat{U}(t)$. Пусть по определению $|\psi_H\rangle \equiv |\psi_S(0)\rangle$, тогда

$$|\psi_H\rangle \equiv |\psi_S(0)\rangle|_{(6.4.2)} \equiv \hat{U}^\dagger(t) |\psi_S(t)\rangle|_{(6.4.4)} = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_S t} |\psi_S(t)\rangle \quad (6.4.6)$$

Упражнение 1. Доказать, что если $\hat{U}(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right)$, то $\hat{U}^\dagger(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right)$, используя определение (6.4.5).

Согласно (6.2.2) и (6.2.4') имеем соответствующее преобразование для операторов:

$$\boxed{\widehat{F}_H(t) = \hat{U}^\dagger(t) \widehat{F}_S \hat{U}(t) = e^{(i/\hbar)\widehat{H}_S t} \widehat{F}_S e^{-(i/\hbar)\widehat{H}_S t}} \quad (6.4.7)$$

Упражнение 2. Доказать операторное равенство:

$$e^{\xi\hat{A}}\hat{B}e^{-\xi\hat{A}} = \hat{B} + \xi [\hat{A}, \hat{B}] + \frac{\xi^2}{2!} [\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]] + \dots$$

где ξ – произвольный комплексный параметр, в нашем случае: $\xi = \frac{i}{\hbar}t$, $\hat{A} = \widehat{H}_S$, $\hat{B} = \widehat{F}_S$

Применим равенство из упражнения к правой части (6.4.7):

$$\widehat{F}_H(t) = \widehat{F}_S + \frac{i}{\hbar}t [\widehat{H}_S, \widehat{F}_S] - \frac{t^2}{2\hbar^2} [\widehat{H}_S, [\widehat{H}_S, \widehat{F}_S]] + \dots \quad (6.4.8)$$

Из (6.4.8) следует, что если \widehat{F}_S является оператором интеграла движения, т.е. $[\widehat{H}_S, \widehat{F}_S] = 0$ (см. § 2 гл. 5), то $\widehat{F}_H(t) = \widehat{F}_S$, т.е. гайзенберговские операторы интегралов движения не зависят от времени и совпадают с соответствующими операторами в представлении Шрёдингера. В частности, это относится к гамильтониану системы

$$\widehat{H}_H = \widehat{H}_S = \hat{H}$$

так что вместо (6.4.7) теперь может написать

$$\widehat{F}_H(t) = e^{(i/\hbar)\hat{H}t} \widehat{F}_S e^{-(i/\hbar)\hat{H}t} \quad (6.4.9)$$

Продифференцировав (6.4.9) по времени (разумеется, считая при этом операторы \widehat{F}_S и \hat{H} не содержащими t), получим

$$\boxed{\frac{d}{dt}\widehat{F}_H(t) = \frac{i}{\hbar} [\widehat{H}, \widehat{F}_H]} \quad (6.4.10)$$

– уравнение движения для гайзерберговского оператора $\widehat{F}_H(t)$.

Определение 3. *Представление, в котором эволюция во времени переносится на операторы, а векторы состояния от времени не зависят, называется представлением Гайзенберга.*

Уравнение (6.4.10) очень похоже на соотношение (5.2.6). Однако заметим, что последнее представляет собой определение оператора скорости изменения физической величины в картине Шрёдингера, тогда как соотношение (6.4.10) записано для гайзерберговского оператора.

Описание эволюции системы в представлении Гайзенберга физически совершенно эквивалентно описанию в представлении Шрёдингера, т.е. эти представления связаны унитарным преобразованием (унитарно эквивалентны). Однако конкретные вычисления для определённой задачи в одном представлении могут оказаться значительно проще, чем в другом.

Отметим, что в представлении Гайзенберга так же, как и в представлении Шрёдингера, остаётся полная свобода выбора обобщённых координат системы. В обоих случаях существуют координатное, импульсное и множество других представлений в том смысле, что в качестве независимых переменных волновых функций могут быть выбраны \mathbf{r} , \mathbf{p} и другие физические величины.

Глава 7

Операторные методы в квантовой механике. Метод вторичного квантования

Общая идея этой главы состоит в получении результатов без перехода к какому-либо конкретному представлению. В результате получим метод, допускающий глубокие обобщения и являющийся основой *метода вторичного квантования*, нашедшего широкое применение в квантовой теории поля и физике конденсированного состояния.

§1. Операторы уничтожения и рождения в теории линейного гармонического осциллятора

Собственные векторы $|n\rangle$ гамильтониана линейного гармонического осциллятора¹ (ГО), отвечающие собственным значениям E_n , являются решениями уравнения

$$\underbrace{\left(\frac{\widehat{p}_x^2}{2m} + \frac{m\omega^2 \widehat{x}^2}{2} \right)}_{\text{гамильтониан ГО}} |n\rangle = E_n |n\rangle \quad (7.1.1)$$

Здесь m – масса осциллятора, ω – частота его колебаний. Введём операторы безразмерной координаты $\hat{\xi}$ и безразмерного импульса \hat{p}_ξ :

¹ «Линейность» осциллятора понимается в приближении одномерных малых колебаний вблизи положения равновесия

$$\hat{\xi} = \frac{\hat{x}}{a_0} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x}$$

$$\hat{p}_\xi = \frac{\hat{p}_x}{p_0} = \frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}} \hat{p}_x$$

где

$$a_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} - \text{амплитуда нулевых колебаний}^2 \text{ ГО}$$

$$p_0 = \hbar/a_0 = \sqrt{m\hbar\omega} - \text{отвечающей ей импульс.}$$

Обезразмерим уравнение (7.1.1), поделив его обе части на $\hbar\omega$:

$$\frac{1}{2} \underbrace{(\hat{p}_\xi^2 + \hat{\xi}^2)}_{\text{безразмерный гамильтониан}} |n\rangle \equiv \hat{h} |n\rangle = \varepsilon_n |n\rangle$$

где $\varepsilon_n = E_n/(\hbar\omega)$ – безразмерная энергия. При этом операторы $\hat{\xi}$ и \hat{p}_ξ удовлетворяют коммутационному соотношению

$$[\hat{\xi}, \hat{p}_\xi] = \frac{1}{\hbar} [\hat{x}, \hat{p}_x] = i \quad (7.1.2)$$

Введём эрмитово сопряжённые (но не эрмитовы!) операторы \hat{a} и \hat{a}^\dagger , такие, что

$$\begin{cases} \hat{a} \equiv \frac{\hat{\xi} + i\hat{p}_\xi}{\sqrt{2}} \\ \hat{a}^\dagger \equiv \frac{\hat{\xi} - i\hat{p}_\xi}{\sqrt{2}} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \hat{\xi} = \frac{\hat{a} + \hat{a}^\dagger}{\sqrt{2}} \\ \hat{p}_\xi = \frac{\hat{a} - \hat{a}^\dagger}{\sqrt{2}} \end{cases}$$

Перепишем безразмерный гамильтониан \hat{h} через \hat{a} и \hat{a}^\dagger :

$$\begin{aligned} \hat{a}^\dagger \hat{a} &= \frac{1}{2} (\hat{\xi} - i\hat{p}_\xi)(\hat{\xi} + i\hat{p}_\xi) = \frac{1}{2} (\hat{\xi}^2 + \hat{p}_\xi^2 + i[\hat{\xi}, \hat{p}_\xi]) \Big|_{(7.1.2)} = \\ &= \frac{1}{2} (\hat{\xi}^2 + \hat{p}_\xi^2 - 1) \equiv \hat{h} - \frac{1}{2} \\ &\quad \boxed{\hat{h} = \hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2}} \end{aligned}$$

В итоге уравнение (7.1.1) на собственные векторы и собственные значения гамильтониана линейного ГО принимает вид

$$\hat{h} |n\rangle = \varepsilon_n |n\rangle \quad (7.1.3)$$

²Происхождение этого названия будет понятно, когда найдём спектр.

§2. Энергетический спектр линейного гармонического осциллятора.

Вычислим коммутатор \hat{a} и \hat{a}^\dagger :

$$\begin{aligned} [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] &= \frac{1}{2} [\hat{\xi} + i\hat{p}_\xi, \hat{\xi} - i\hat{p}_\xi] = \\ &= \frac{1}{2} \left(i [\hat{p}_\xi, \hat{\xi}] - i [\hat{\xi}, \hat{p}_\xi] \right) = -\frac{2i}{2} \underbrace{[\hat{\xi}, \hat{p}_\xi]}_{=i} = 1 \end{aligned}$$

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1 \quad (7.2.1)$$

Используя тождество $[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}]$ из [У1.1.6](#), получим:

$$[\hat{a}^\dagger, \hat{h}] = [\hat{a}^\dagger, \hat{a}^\dagger \hat{a}] = \underbrace{[\hat{a}^\dagger, \hat{a}^\dagger]}_{=0} \hat{a} + \hat{a}^\dagger \underbrace{[\hat{a}^\dagger, \hat{a}]}_{=-1} = -\hat{a}^\dagger \quad (7.2.2)$$

$$[\hat{a}, \hat{h}] = [\hat{a}, \hat{a}^\dagger \hat{a}] = \underbrace{[\hat{a}, \hat{a}^\dagger]}_{=1} \hat{a} + \hat{a}^\dagger \underbrace{[\hat{a}, \hat{a}]}_{=0} = \hat{a} \quad (7.2.3)$$

Действуя на безразмерное уравнение (7.1.3) слева оператором \hat{a}^\dagger , получаем

$$\hat{a}^\dagger \hat{h} |n\rangle = \varepsilon_n \hat{a}^\dagger |n\rangle$$

или, с учётом (7.2.2):

$$\hat{h} (\hat{a}^\dagger |n\rangle) = (\varepsilon_n + 1) (\hat{a}^\dagger |n\rangle) \quad (7.2.4)$$

Итак, если $|n\rangle$ – собственный вектор гамильтониана линейного ГО, соответствующий собственному значению ε_n , то $(\hat{a}^\dagger |n\rangle)$ – его собственный вектор, отвечающий собственному значению $(\varepsilon_n + 1)$. Можно построить согласованные решения уравнений (7.1.3) и (7.2.4), если принять следующие равенства

$$\begin{aligned} \varepsilon_{n+1} &\equiv \varepsilon_n + 1 \\ \hat{a}^\dagger |n\rangle &\equiv c_n |n+1\rangle \end{aligned} \quad (7.2.5)$$

т.е. оператор \hat{a}^\dagger увеличивает на единицу число квантов, поэтому он называется *оператором рождения* кванта колебаний. Коэффициент c_n определяется из условия нормировки собственных векторов \hat{h} :

$$\begin{aligned} |c_n|^2 &= \langle \hat{a}^\dagger n | \hat{a}^\dagger n \rangle = \langle n | \hat{a} \hat{a}^\dagger | n \rangle \Big|_{(7.2.1)} = \langle n | \hat{a}^\dagger \hat{a} + 1 | n \rangle = \\ &= \left\langle n \left| \hat{h} + \frac{1}{2} \right| n \right\rangle = \varepsilon_n + \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (7.2.6)$$

Аналогичным образом, действуя на (7.1.3) слева оператором \hat{a} , получаем

$$\hat{a}\hat{h}|n\rangle = \varepsilon_n\hat{a}|n\rangle$$

или, с учётом (7.2.3):

$$\hat{h}(\hat{a}|n\rangle) = (\varepsilon_n - 1)(\hat{a}|n\rangle) \quad (7.2.7)$$

Если $|n\rangle$ – собственный вектор гамильтониана линейного ГО, соответствующий собственному значению ε_n , то $(\hat{a}|n\rangle)$ – его собственный вектор, отвечающий собственному значению $(\varepsilon_n - 1)$. Можно построить согласованные решения уравнений (7.1.3) и (7.2.7), если принять следующие равенства

$$\begin{aligned} \varepsilon_{n-1} &\equiv \varepsilon_n - 1 \\ \hat{a}|n\rangle &= c'_n|n-1\rangle \end{aligned} \quad (7.2.8)$$

т.е. оператор \hat{a} уменьшает на единицу число квантов, поэтому он называется *оператором уничтожения* кванта колебаний. Коэффициент c_n опять определяется из условия нормировки собственных векторов \hat{h} :

$$|c'_n|^2 = \langle \hat{a}n | \hat{a}n \rangle = \langle n | \hat{a}^\dagger \hat{a} | n \rangle = \left\langle n \left| \hat{h} - \frac{1}{2} \right| n \right\rangle = \varepsilon_n - \frac{1}{2} \quad (7.2.9)$$

Поскольку $|c'_n|^2 \geq 0$, то $\varepsilon \geq 1/2$. Таким образом, среди собственных значений \hat{h} существует минимальное значение $\varepsilon_0 = 1/2$. Ему отвечает собственный вектор $|0\rangle$, такой что (см. (7.2.8) и (7.2.9))

$$\hat{a}|0\rangle = 0$$

Совокупность собственных значений \hat{h} , согласно (7.2.5) и (7.2.8), описывается формулой

$$\varepsilon_n = n + \frac{1}{2}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (7.2.10)$$

Следовательно, спектр линейного ГО имеет вид:

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

Характерной особенностью спектра линейного ГО является его *эквидистантность*: расстояние между двумя любыми соседними энергетическими уровнями равно $\hbar\omega$ (см. рис. 7.1).

При $n = 0$:

$$\frac{\hbar\omega}{2} = \frac{m\omega^2}{2}a_0^2 \rightarrow a_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$$

– амплитуда нулевых колебаний ГО.

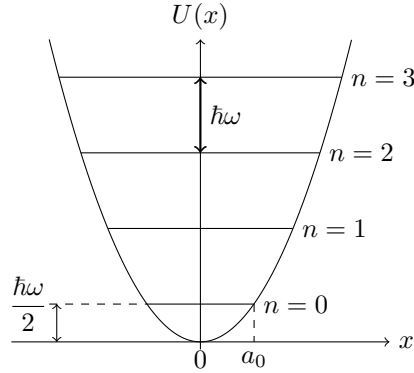


Рис. 7.1: Спектр гармонического осциллятора.

Если коэффициенты c_n и c'_n выбрать действительными, то из соотношений (7.2.6), (7.2.9) и (7.2.10) вместо (7.2.5) и (7.2.8) имеем:

$$\hat{a}^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle \quad (7.2.5')$$

$$\hat{a} |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle \quad (7.2.8')$$

соответственно. Поэтому операторы \hat{a} и \hat{a}^\dagger ещё называют *понижающим* и *повышающим* соответственно.

§3. Построение собственных функций осциллятора в координатном представлении с помощью операторов рождения и уничтожения. Связь n -го состояния осциллятора с основным.

Уравнение, определяющее вектор основного состояния линейного ГО $|0\rangle \equiv |\psi_0\rangle$, т.е. состояния с минимальной энергией ε_0 , может быть записано как

$$\hat{a} |0\rangle = 0 \quad \text{или} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{\xi} + i\hat{p}_\xi) |\psi_0\rangle = 0$$

В координатном ξ -представлении оно принимает вид

$$\left(\xi + \frac{d}{d\xi} \right) \psi_0(\xi) = 0$$

Решая его, находим волновую функцию основного состояния линейного ГО в ξ -представлении, нормированную на единицу

$$\psi_0(\xi) = \frac{1}{\pi^{1/4}} e^{-\xi^2/2}$$

Заметим теперь, что вектор n -го состояния линейного ГО $|n\rangle \equiv |\psi_n\rangle$ связан с вектором основного состояния соотношениями:

$$\begin{aligned} \hat{a}^\dagger |0\rangle &= \sqrt{1} |1\rangle \quad \rightarrow \quad |1\rangle = \frac{1}{\sqrt{1}} \hat{a}^\dagger |0\rangle \\ \hat{a}^\dagger |1\rangle &= \sqrt{2} |2\rangle \quad \rightarrow \quad |2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{a}^\dagger |1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot 1}} (\hat{a}^\dagger)^2 |0\rangle \\ \hat{a}^\dagger |2\rangle &= \sqrt{3} |3\rangle \quad \rightarrow \quad |3\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \hat{a}^\dagger |2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3 \cdot 2 \cdot 1}} (\hat{a}^\dagger)^3 |0\rangle \\ &\dots \end{aligned}$$

$$|\psi_n\rangle \equiv |n\rangle = \sqrt{\frac{1}{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle$$

Следовательно, в ξ -представлении для волновой функции n -го состояния линейного ГО получаем

$$\psi_n(\xi) = \sqrt{\frac{1}{2^n \cdot n! \cdot \sqrt{\pi}}} \left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right)^n e^{-\xi^2/2}$$

Эта волновая функция следующим образом выражается через n -й полином Эрмита:

$$\psi_n(\xi) = \sqrt{\frac{1}{2^n \cdot n! \cdot \sqrt{\pi}}} H_n(\xi) e^{-\xi^2/2}$$

где $H_n(\xi) = e^{\xi^2/2} \left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right)^n e^{-\xi^2/2}$

$$H_0(\xi) = 1, \quad H_1(\xi) = 2\xi, \quad H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2$$

Полином Эрмита n -й степени $H_n(\xi)$ имеет n действительных корней, поэтому число нулей волновой функции ГО $\psi_n(x)$ равно n (см. [рис. 7.2](#)). Это частный случай *осцилляторной теоремы* квантовой механики

Теорема 1 (Осцилляторная теорема). *Волновая функция $\psi_n(x)$, соответствующая собственному значению E_n , имеет при конечных x ровно n нулей.*

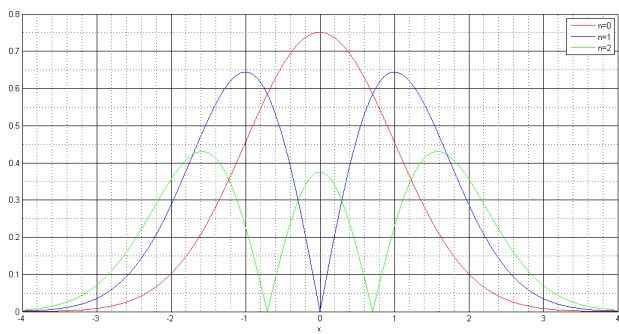


Рис. 7.2: Модуль волновых функций гармонического осциллятора

Глава 8

Угловой момент

§1. Повороты и оператор углового момента. Изотропность пространства и сохранение углового момента в квантовой механике.

Переход от одной (1) декартовой системы координат (СК) к другой (2) повернутой СК всегда может быть осуществлён поворотом вокруг специально выбранного единичного вектора \mathbf{n} на специально подобранный угол χ (см. [рис. 8.1](#)).

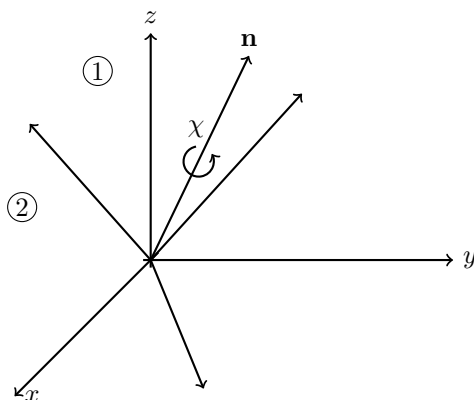


Рис. 8.1: Повороты в декартовой системе координат

Пусть $\chi = \chi \mathbf{n}$ есть вектор поворота. Связь между векторами состояний системы в лабораториях 1 и 2 можно задать соотношением

$$|\psi; 2\rangle = \hat{R}(\chi) |\psi; 1\rangle$$

где $\hat{R}(\chi)$ – оператор поворота. Из сохранения нормировки векторов $\langle \psi; 2 | \psi; 2 \rangle = \langle \psi; 1 | \psi; 1 \rangle$ следует, что $\hat{R}(\chi)$ – унитарный оператор. По аналогии с оператором эволюции (сдвига во времени) (6.4.4) определим его в виде

$$\boxed{\hat{R}(\chi) \equiv e^{-(i/\hbar)\hat{\mathbf{J}}\chi}} \quad (8.1.1)$$

где $\hat{\mathbf{J}}$ – некоторый векторный эрмитов оператор, не зависящий от времени.

Из изотропности пространства следует, что если $|\psi; 1\rangle$ удовлетворяет уравнению Шрёдингера, то и $|\psi; 2\rangle$ также является решением уравнения Шрёдингера:

$$i\hbar \frac{\partial |\psi; 2\rangle}{\partial t} = i\hbar \hat{R}(\chi) \frac{\partial |\psi; 1\rangle}{\partial t} = \hat{R}(\chi) \hat{H} |\psi; 1\rangle$$

С другой стороны:

$$i\hbar \frac{\partial |\psi; 2\rangle}{\partial t} = \hat{H} |\psi; 2\rangle = \hat{H} \hat{R}(\chi) |\psi; 1\rangle$$

Заметим, что согласно определению (8.1.1) $\hat{R}(\chi)$ представляет собой ряд по степеням оператора $\hat{\mathbf{J}}$

$$\hat{R}(\chi) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left(-\frac{i}{\hbar} \hat{\mathbf{J}}\chi \right)^k$$

поэтому из коммутативности $[\hat{H}, \hat{R}(\chi)] = 0$ следует коммутативность

$$\boxed{[\hat{H}, \hat{\mathbf{J}}] = 0} \quad (8.1.2)$$

Упражнение 1. Доказать (8.1.2)

Таким образом, условие изотропности пространства приводит нас к сохраняющейся векторной величине \mathbf{J} , отвечающей оператору $\hat{\mathbf{J}}$, т.е. к интегралу движения \mathbf{J} . В классической механике величиной, сохраняющейся во времени вследствие изотропности пространства, является угловой момент (см. § 9 т. I Л.Л., «Сохранение углового момента»). Поэтому естественно принять, что $\hat{\mathbf{J}}$ есть *оператор углового момента*. В квантовой механике термин *угловой момент* представляет обобщающее понятие. Он включает в себя операторы $\hat{\mathbf{L}}$ – орбитального, $\hat{\mathbf{S}}$ – спинowego, и $\hat{\mathbf{J}} = (\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}})$ – полного момента квантовой частицы.

§2. Коммутационные соотношения для оператора углового момента. Система собственных векторов операторов $\hat{\mathbf{j}}^2$ и \hat{j}_z

Введём безразмерный оператор углового момента

$$\hat{\mathbf{j}} = \frac{\hat{\mathbf{J}}}{\hbar}$$

Определение 1. Векторный оператор $\hat{\mathbf{j}} = \{\hat{j}_x, \hat{j}_y, \hat{j}_z\}$ называют оператором углового момента, если все его компоненты являются наблюдаемыми (эрмитовыми) и удовлетворяют коммутационным соотношениям:

$$[\hat{j}_i, \hat{j}_k] = i e_{ikl} \hat{j}_l \quad (8.2.1)$$

Здесь e_{ikl} – антисимметричный единичный тензор третьего ранга, по дважды повторяющимся индексам подразумевается суммирование.

Оператор квадрата углового момента связан с операторами проекции на координатные оси следующим образом

$$\hat{\mathbf{j}}^2 = \hat{j}_x^2 + \hat{j}_y^2 + \hat{j}_z^2$$

Пользуясь коммутационными соотношениями (8.2.1), нетрудно доказать, что для всех $i = x, y, z$

$$[\hat{\mathbf{j}}^2, \hat{j}_i] = 0 \quad (8.2.2)$$

Упражнение 1. Доказать (8.2.2) с помощью (8.2.1)

Таким образом, в квантовой механике совместно измеримы квадрат углового момента и только одна из его компонент – любая на выбор! Традиционно полагают, что это \hat{j}_z .

Пусть $|jm\rangle$ образуют систему собственных векторов $\hat{\mathbf{j}}^2$ и \hat{j}_z с собственными значениями $\lambda(j)$ и m :

$$\begin{cases} \hat{\mathbf{j}}^2 |jm\rangle = \lambda(j) |jm\rangle \\ \hat{j}_z |jm\rangle = m |jm\rangle \end{cases} \quad (8.2.3)$$

Эти собственные векторы ортонормированы:

$$\langle jm | j'm' \rangle = \delta_{jj'} \delta_{mm'}$$

По физическому смыслу m – это проекция вектора \mathbf{j} на ось Oz , $\lambda(j)$ – квадрат длины вектора углового момента. Попробуем разобраться, какие

значения могут принимать $\lambda(j)$ и m , пользуясь только коммутационными соотношениями.

Прежде всего заметим, что так как в любом состоянии

$$\langle \hat{\mathbf{j}}^2 \rangle = \langle \hat{j}_x^2 \rangle + \langle \hat{j}_y^2 \rangle + \langle \hat{j}_z^2 \rangle \geq \langle \hat{j}_z^2 \rangle$$

то $\lambda(j) \geq m^2$, а это значит, что само m ограничено сверху и снизу

$$m_{\min} \leq m \leq m_{\max}$$

Очевидно, что $m_{\max} = -m_{\min}$. Пусть $m_{\max} \equiv j$ (верхняя граница изменения проекции вектора $\hat{\mathbf{j}}$ на ось Oz лимитирована его модулем), тогда $m_{\min} = -j$.

Введём операторы:

$$\begin{cases} \hat{j}_+ = \hat{j}_x + i\hat{j}_y \\ \hat{j}_- = \hat{j}_x - i\hat{j}_y = (\hat{j}_+)^{\dagger} \end{cases} \quad (8.2.4)$$

Они не эрмитовы, но эрмитово сопряжены друг другу и удовлетворяют коммутационным соотношениям:

$$[\hat{j}_z, \hat{j}_{\pm}] = \pm \hat{j}_{\pm} \quad (8.2.5)$$

Упражнение 2. Доказать (8.2.5) с использованием (8.2.4) и (8.2.1)

Операторы \hat{j}_{\pm} имеют определённую аналогию с \hat{a}^{\dagger} и \hat{a} в теории гармонического осциллятора. Действительно,

$$\hat{j}_z (\hat{j}_{\pm} |jm\rangle) \Big|_{(8.2.5)} = (\hat{j}_{\pm} \hat{j}_z \pm \hat{j}_{\pm}) |jm\rangle \Big|_{(8.2.3)} = (m \pm 1) (\hat{j}_{\pm} |jm\rangle)$$

т.е. $\hat{j}_{\pm} |jm\rangle$ – тоже собственные векторы операторов $\hat{\mathbf{j}}^2$ и \hat{j}_z , отвечающие собственным значениям $\lambda(j)$ (для $\hat{\mathbf{j}}^2$) и $m \pm 1$ (для \hat{j}_z). Следовательно, \hat{j}_+ и \hat{j}_- – операторы *повышения* и *понижения* соответственно, поэтому

$$\begin{cases} \hat{j}_+ |j, m-1\rangle = \alpha_m |j, m\rangle \\ \hat{j}_- |j, m\rangle = \beta_m |j, m-1\rangle \end{cases} \quad (8.2.6)$$

Поскольку спектр значений m ограничен сверху, то $\hat{j}_+ |jj\rangle = 0$ (или $\alpha_{j+1} = 0$), а также ограничен снизу, то $\hat{j}_- |j, -j\rangle = 0$ (или $\beta_{-j} = 0$).

Воспользовавшись оператором понижения, запишем

$$\begin{array}{l} \hat{j}_- |jj\rangle \sim |j, j-1\rangle \\ (\hat{j}_-)^2 |jj\rangle \sim |j, j-2\rangle \\ \dots \\ \downarrow (\hat{j}_-)^N |jj\rangle \sim |j, j-N\rangle, \quad N \in \mathbb{N} \cup \{0\} \end{array}$$

Предположим, что каким-то образом мы осуществляем переход от состояния с максимальной проекцией $|jj\rangle$ к состоянию с минимальной проекцией $|j, -j\rangle$. Тогда $j - N = -j$, т.е. $j = N/2$. Таким образом, j может принимать либо целые, либо полуцелые значения:

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$$

При фиксированном j существуют следующие проекции углового момента:

$$m = \underbrace{-j, -j+1, \dots, j}_{(2j+1) \text{ значения}}$$

т.е. всего существует $(2j+1)$ состояний $|jm\rangle$ при определённом угловом моменте j . Величина j обычно называется *квантовым числом момента количества движения частицы*, а m — *магнитным квантовым числом*.

Найдём теперь все $\lambda(j)$. Поскольку $\lambda(j)$ не зависит от m , то положим $m_{\max} = -m_{\min} \equiv j$. Тогда

$$\hat{j}_- \hat{j}_+ |jj\rangle = 0$$

Упражнение 3. Доказать

$$\hat{j}_- \hat{j}_+ = \hat{\mathbf{j}}^2 - \hat{j}_z^2 - \hat{j}_z,$$

используя (8.2.4) и (8.2.1)

Используя равенство из упражнения, получаем

$$(\hat{\mathbf{j}}^2 - \hat{j}_z^2 - \hat{j}_z) |jj\rangle = 0 \quad \lambda(j) = j(j+1)$$

$$\boxed{\hat{\mathbf{j}}^2 |jm\rangle = j(j+1) |jm\rangle} \quad (8.2.7)$$

Вычислим α_m и β_m в (8.2.6). Заметим, что

$$\begin{aligned} \alpha_m &= \langle jm | \hat{j}_+ | j, m-1 \rangle = \langle \hat{j}_- jm | j, m-1 \rangle = \\ &= \langle j, m-1 | \hat{j}_- | jm \rangle^* \Big|_{(8.2.6)} = \beta_m^* \end{aligned}$$

т.е. требуется определить следующие ненулевые коэффициенты:

$$\beta_{-j+1}, \beta_{-j+2}, \dots, \beta_j$$

Имеем, с одной стороны,

$$\hat{j}_+ \hat{j}_- |jm\rangle \Big|_{(8.2.6)} = \beta_m \hat{j}_+ |j, m-1\rangle = \Big|_{(8.2.6)} |\beta_m|^2 |jm\rangle$$

с другой стороны:

$$\hat{j}_+ \hat{j}_- = \hat{\mathbf{j}}^2 - \hat{j}_z^2 + \hat{j}_z$$

Упражнение 4. Доказать предыдущее равенство, используя (8.2.4) и (8.2.1)

Также имеем:

$$\hat{j}_+ \hat{j}_- |jm\rangle = (\hat{\mathbf{j}}^2 - \hat{j}_z^2 + \hat{j}_z) |jm\rangle \Big|_{(8.2.7), (8.2.3)} = (j(j+1) - m^2 + m) |jm\rangle$$

Выберем в (8.2.6) фазы векторов состояний $|jm\rangle$ так, чтобы $\alpha_m = \beta_m$ были действительными неотрицательными числами. Тогда

$$\beta_m = \sqrt{j^2 + j - m^2 + m} = \sqrt{(j+m)(j-m+1)} = \alpha_m$$

то есть

$$\begin{aligned} \hat{j}_- |jm\rangle &= \sqrt{(j+m)(j-m+1)} |j, m-1\rangle \\ \hat{j}_+ |jm\rangle &= \beta_{m+1} |j, m+1\rangle = \sqrt{(j-m)(j+m+1)} |j, m+1\rangle \\ \boxed{(\hat{j}_x \pm i\hat{j}_y) |jm\rangle} &= \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} |j, m \pm 1\rangle \end{aligned} \quad (8.2.8)$$

§3. Спин частицы. Матрицы Паули.

Собственный угловой момент частицы называют *спиновым моментом*, или просто *спином*. Спин обычно обозначают буквой s , $\hat{\mathbf{s}} = \{\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z\}$ – оператор спина.

Рассмотрим частицу со спином $s = 1/2$. Согласно общей теории углового момента, базисные векторы $|s, m_s\rangle$, где $s = 1/2$, являются собственными векторами операторов $\hat{\mathbf{s}}^2$ и \hat{s}_z :

$$\begin{cases} \hat{\mathbf{s}}^2 |sm_s\rangle = s(s+1) |sm_s\rangle \\ \hat{s}_z |sm_s\rangle = m_s |sm_s\rangle \end{cases} \quad (8.3.1)$$

При $s = 1/2$ проекция спина на выделенное направление, например, на ось Oz , может принимать $2s + 1 = 2$ значения: $m_s = \pm 1/2$. Базисные векторы этого представления $\chi_{\frac{1}{2}, m_s} \equiv |\frac{1}{2}, m_s\rangle$ имеют вид

$$\begin{aligned} \chi_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} &\equiv \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \equiv |\alpha\rangle \equiv |+\rangle \\ \chi_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} &\equiv \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \equiv |\beta\rangle \equiv |-\rangle \end{aligned} \quad (8.3.2)$$

Векторы $|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ и $|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$ образуют полный ортонормированный базис в пространстве спиновых состояний частицы, поэтому произвольное спиновое состояние частицы со спином $s = 1/2$ можно представить в виде разложения по собственным векторам (8.3.2) оператора \hat{s}_z

$$|\chi\rangle = a_+ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + a_- \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_+ \\ a_- \end{pmatrix} \quad (8.3.3)$$

Из условия нормировки $\langle\chi|\chi\rangle = 1$ следует, что

$$|a_+|^2 + |a_-|^2 = 1$$

Поэтому удобно изобразить векторы состояния частицы со спинами $s = 1/2$ в виде двухкомпонентного столбца (8.3.3) или *спинора*, где в соответствии с вероятностной интерпретацией квантовой механики, верхняя компонента есть амплитуда вероятности найти частицу в состоянии с $s_z = +1/2$, а нижняя – в состоянии с $s_z = -1/2$. Точно так же волновую функцию частицы с любым спином s можно записать $(2s+1)$ -компонентным столбцом.

В собственном представлении (8.3.1) матрицы операторов $\hat{\mathbf{s}}^2$ и \hat{s}_z диагональны, и диагональные элементы равны их собственным значениям (см. § 1 гл. 6):

$$\hat{\mathbf{s}}^2 = \frac{3}{4} \begin{pmatrix} \langle+| & \langle-| \\ \langle-| & \langle+| \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \hat{s}_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \langle+| & \langle-| \\ \langle-| & \langle+| \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (8.3.4)$$

Легко проверить, что векторы (8.3.2), как и должно быть, являются собственными векторами матрицы \hat{s}_z с собственными значениями $\pm 1/2$.

Введём теперь повышающий и понижающий операторы

$$\hat{s}_{\pm} = \hat{s}_x \pm i\hat{s}_y$$

для спина $s = 1/2$, которые действуют на состояния (8.3.2), согласно общим соотношениям (8.2.8), следующим образом:

$$\begin{aligned} \hat{s}_+ |+\rangle &= 0 & \hat{s}_+ |-\rangle &= |+\rangle \\ \hat{s}_- |-\rangle &= 0 & \hat{s}_- |+\rangle &= |-\rangle \end{aligned}$$

Матрицы операторов \hat{s}_+ и \hat{s}_- имеют вид

$$\hat{s}_+ = \begin{pmatrix} \langle+| & \langle-| \\ \langle-| & \langle+| \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{s}_- = (\hat{s}_+)^{\dagger} = \begin{pmatrix} \langle+| & \langle-| \\ \langle-| & \langle+| \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (8.3.5)$$

Наконец, переходя от \hat{s}_{\pm} к \hat{s}_x и \hat{s}_y , находим

$$\begin{aligned} \hat{s}_x &= \frac{\hat{s}_+ + \hat{s}_-}{2} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ \hat{s}_y &= \frac{\hat{s}_+ - \hat{s}_-}{2i} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (8.3.6)$$

Матрицы (8.3.4) и (8.3.6) операторов спина $\hat{\mathbf{s}} = \{\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z\}$ обычно выражают через *матрицы Паули*¹ $\hat{\boldsymbol{\sigma}} = \{\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z\}$, вводя соответствующие σ -операторы

$$\hat{\mathbf{s}} = \frac{1}{2}\hat{\boldsymbol{\sigma}}$$

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

С алгеброй матриц Паули можно познакомиться, решив [У1.2.6](#), [У1.2.7](#) и задачу 4 из 2-го задания.

§4. Оператор орбитального момента частицы в координатном представлении (декартовы и сферические координаты)

В классической механике *момент количества движения частицы* (или *орбитальный момент*) определяется как векторное произведение радиус-вектора \mathbf{r} частицы и её импульса \mathbf{p} (см. § 9 т. I Л.Л.)

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$$

В квантовой механике, согласно принципу соответствия (см. § 2 гл. 5), физической величине \mathbf{L} сопоставляется оператор

$$\hat{\mathbf{L}} = \hbar \hat{\mathbf{l}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} \quad (8.4.1)$$

Его реализацией в координатном представлении будет

$$\hat{\mathbf{L}} = \hbar \hat{\mathbf{l}} \equiv -i\hbar(\mathbf{r} \times \nabla), \quad (8.4.2)$$

ибо $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$. По определению

$$\hat{\mathbf{l}} = \frac{\hat{\mathbf{L}}}{\hbar} = -i(\mathbf{r} \times \nabla) = -i \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix}$$

есть *безразмерный оператор орбитального момента* $\hat{\mathbf{l}} = \{\hat{l}_x, \hat{l}_y, \hat{l}_z\}$, где, например,

$$\hat{l}_z = -i \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

¹Вольфганг Эрнст Паули (Wolfgang Ernst Pauli, 1900-1958)

или в общем виде

$$\hat{l}_\alpha = -ie_{\alpha\beta\gamma}x_\beta \frac{\partial}{\partial x_\gamma}, \quad \alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3 \quad (8.4.3)$$

Если воспользоваться определением операторов проекций момента в тензорных обозначениях (8.4.3), то можно убедиться в справедливости коммутационных соотношений (8.2.1) для углового момента

$$[\hat{l}_\alpha, \hat{l}_\beta] = ie_{\alpha\beta\gamma}\hat{l}_\gamma \quad (8.4.4)$$

Для оператора квадрата орбитального момента

$$\hat{\mathbf{l}}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2$$

пользуясь (8.4.4), нетрудно показать, что он коммутирует с операторами проекций, т.е.

$$[\hat{\mathbf{l}}^2, \hat{l}_\alpha] = 0 \quad (8.4.5)$$

(см. соотношения (8.2.2) в теории углового момента).

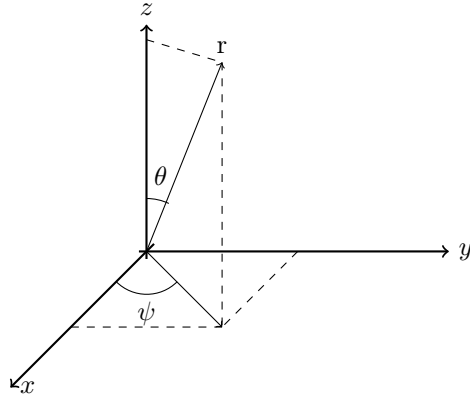


Рис. 8.2: Сферическая система координат

Перейдём от декартовых координат (x, y, z) к сферическим координатам (r, θ, φ) :

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$

$$0 \leq r \leq \infty, \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

Затем следует провести преобразование координат по схеме

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} = \underbrace{\frac{\partial x}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial}{\partial x}}_{-r \sin \theta \sin \varphi} + \underbrace{\frac{\partial y}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial}{\partial y}}_{r \sin \theta \cos \varphi} + \cancel{\frac{\partial z}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial}{\partial z}} = x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}$$

отсюда

$$\hat{l}_z = -i \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

Таким же образом переходят в сферических координатах для

$$\begin{aligned}\hat{l}_x &= -i \left(-\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cos \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ \hat{l}_y &= -i \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \sin \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)\end{aligned}$$

Для оператора квадрата орбитального момента:

$$\hat{l}^2 = - \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] = -\Delta_{\theta, \varphi}$$

Здесь $\Delta_{\theta, \varphi}$ определяет *угловую часть* лапласиана в сферических координатах

$$\Delta_{\mathbf{r}} = \underbrace{\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)}_{\Delta_{\mathbf{r}}, \text{ радиальная часть}} + \underbrace{\frac{1}{r^2} \Delta_{\theta, \varphi}}_{\text{угловая часть}}$$

поэтому оператор Гамильтона можно записать как

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{l}^2}{r^2} \right) + U(\mathbf{r}) \quad (8.4.6)$$

§5. Сферические гармоники

В координатном представлении уравнение на собственные значения и собственные функции оператора $\hat{l}_z = -i \frac{\partial}{\partial \varphi}$ имеет вид

$$\begin{aligned}-i \frac{\partial}{\partial \varphi} \underbrace{\langle \varphi | m \rangle}_{\equiv \Phi_m(\varphi)} &= m \langle \varphi | m \rangle \\ &\equiv \Phi_m(\varphi)\end{aligned} \quad (8.5.1)$$

где $\Phi_m(\varphi)$ – m -я собственная функция оператора \hat{l}_z . решением уравнения (8.5.1) является

$$\Phi_m(\varphi) = C e^{im\varphi} \quad (8.5.2)$$

где C – нормировочная постоянная. При изменении угла φ на 2π мы возвращаемся в исходную точку пространства. Поскольку волновая функция должна быть однозначной, то

$$\begin{aligned}\Phi_m(\varphi) &= \Phi_m(\varphi + 2\pi) \\ e^{im2\pi} &= 1\end{aligned}$$

В результате реализуется целочисленный вариант квантования проекции орбитального момента: $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. При $C = 1/\sqrt{2\pi}$ собственные функции нормированы условием

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \Phi_m^*(\varphi) \Phi_{m'}(\varphi) = \delta_{mm'}$$

Общие собственные векторы операторов $\hat{\mathbf{I}}^2$ и \hat{l}_z , согласно теории углового момента, удовлетворяют системе уравнений

$$\begin{cases} \hat{\mathbf{I}}^2 |lm\rangle = l(l+1) |lm\rangle \\ \hat{l}_z |lm\rangle = m |lm\rangle \end{cases} \quad (8.5.3)$$

Решениями этой системы в сферических координатах

$$\begin{cases} -\Delta_{\theta,\varphi} Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi) \\ -i \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_{lm}(\theta, \varphi) = m Y_{lm}(\theta, \varphi) \end{cases} \quad (8.5.3')$$

являются *сферические функции* или сферические гармоники $Y_{lm}(\theta, \varphi) \equiv \langle \theta, \varphi | lm \rangle$. Их можно представить в виде

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi)$$

как результат решения системы дифференциальных уравнений (8.5.3') методом разделения переменных. После «отделения» уравнения для $\Phi_m(\varphi)$ (с условием однозначности $\Phi_m(\varphi) = \Phi_m(\varphi + 2\pi)$) остаётся уравнение для $\Theta_{lm}(\theta)$ с дополнительным условием $|\Theta_{lm}(\theta)|_{[0,\pi]} < \infty$. Чтобы у функции $\Theta_{lm}(\theta)$ не было особенностей в точках 0 и π , решение должно представлять собой полином, а конкретно

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = C_{lm} e^{im\varphi} P_l^m(\cos \theta)$$

где $P_l^m(\cos \theta)$ – присоединенные полиномы Лежандра². Здесь квантовые числа $l = |m|, |m| + 1, \dots, (l \geq |m|)$, т.е. при целочисленных $l = 0, 1, 2, \dots$ имеем $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$.

² Адриен Мари Лежандр (Adrien-Marie Legendre, 1752-1833)

Отметим, что в спектроскопии используются специальные обозначения для орбитального квантового числа l :

$$l = \begin{array}{cccccc} 0 & 1 & 2 & 3 & \dots \\ s & p & d & f & \dots \end{array} \quad \text{— состояния}$$

Сферические гармоники образуют полный ортонормированный базис на сфере единичного радиуса ($r = 1$, $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$)

$$\langle Y_{lm} | Y_{l'm'} \rangle = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (8.5.4)$$

Глава 9

Движение в центрально-симметричном поле

§1. Центральное-симметричное поле. Гамильтониан частицы в сферических координатах. Разделение переменных в центральное-симметричном поле.

Если поле центрально-симметричное, т.е. потенциал сферически симметричен, то $U(\mathbf{r}) \equiv U(r)$. Ввиду сферической симметрии поля, задачу о движении частицы в нём удобно решать в сферической системе координат (r, θ, φ) , начало которой совпадает с центром симметрии поля. Тогда гамильтониан движения частицы в сферических координатах, согласно (8.4.6), принимает вид

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + U(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{\mathbf{l}}^2}{r^2} \right] + U(r) \quad (9.1.1)$$

Знание интегралов движения системы позволяет упростить решение уравнения Шрёдингера, поэтому в случае центрально-симметричного поля необходимо выявить сначала сохраняющиеся физические величины. Можно показать, что $[\hat{H}, \hat{l}_\alpha] = 0$ (см. У1.2.5) и $[\hat{H}, \hat{\mathbf{l}}^2] = 0$ (см. У1.1.6). Кроме того, $[\hat{\mathbf{l}}^2, \hat{l}_\alpha] = 0$ (см. (8.4.5)). Таким образом, операторы \hat{H} , $\hat{\mathbf{l}}^2$ и \hat{l}_α порождают полный набор наблюдаемых, пригодный для описания движения бесспиновых

вой частицы в центрально-симметричном поле. Они имеют общую систему собственных функций, описывающих стационарные состояния движения частицы в сферически симметричном поле:

$$\langle \mathbf{r} | nlm \rangle \equiv \psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (9.1.2)$$

где n – *главное*, l – *орбитальное*, m – *магнитное* квантовые числа. Структура гамильтониана (9.1.1) такова, что радиальные и угловые переменные в решении (9.1.2) уравнения Шрёдингера разделяются.

§2. Уравнение для радиальной функции

Будем искать решения стационарного трёхмерного уравнения Шрёдингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{\mathbf{I}}^2}{r^2} \right] \psi(r, \theta, \varphi) + U(r) \psi(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi)$$

в виде (9.1.2), т.е.

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \underbrace{Y_{lm}(\theta, \varphi)}_{\text{сферические гармоники (функции)}}$$

$$\text{где } \hat{\mathbf{I}}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi) \text{ см. (8.5.3)}$$

Подставляя и сокращая на $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, получим

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} R_{nl}(r) \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} R_{nl}(r) \right] + U(r) R_{nl}(r) = E R_{nl}(r)$$

После небольшой перегруппировки приходим к уравнению для радиальной части волновой функции

$$\boxed{\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{d}{dr} R_{nl}(r) \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} R_{nl}(r) + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U(r)) R_{nl}(r) = 0} \quad (9.2.1)$$

Таким образом, за счёт разделения (9.1.2) угловых и радиальных переменных от трёхмерного уравнения мы перешли в случае центрально-симметричного поля к одномерному уравнению Шрёдингера (уравнению для радиальной функции). Это уравнение (9.2.1) следует рассматривать как стартовое для решения задач 2б ($U(r) = m\omega^2 r^2/2$), 6 и 7* из 2-го задания.

Заметим, что волновая функция должна быть нормирована на единицу. В нашем случае условие нормировки может быть записано следующим образом

$$\begin{aligned}
\int |\psi_{nlm}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} &= \iiint |R_{nl}(r)|^2 \cdot |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 r^2 dr \underbrace{d\Omega}_{\sin \theta d\theta d\varphi} = \\
&= \int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr \underbrace{\oint |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega}_{=1 \text{ из (8.5.4)}} = 1
\end{aligned}$$

Следовательно, радиальная часть волновой функции $R_{nl}(r)$ удовлетворяет условию нормировки

$$\boxed{\int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = 1} \tag{9.2.2}$$

Глава 10

Атом водорода

§1. Атом водорода. Атомная система единиц

Рассмотрим одну из важнейших задач, связанных с движением в центрально-симметричном поле, а именно — движением электрона с зарядом $-e$ и массой m в кулоновском поле ядра с зарядом $+Ze$:

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r}$$

где $Z > 1$ для водородоподобного иона (атома), $Z = 1$ для атома водорода. Заметим, что для атома водорода квантово-механическая задача двух взаимодействующих тел сводится к задаче о движении одной частицы с приведённой массой $\mu = (mM)/(m + M)$ (упр. 11 2-го задания). Но здесь мы будем считать ядро бесконечно тяжёлым, т.е. $M \rightarrow \infty$, так что $\mu = m$.

Радиальное уравнение (9.2.1) приобретает вид

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right] R(r) + \left\{ -\frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \frac{Ze^2}{r} + \frac{2mE}{\hbar^2} \right\} R(r) = 0 \quad (10.1.1)$$

здесь опущены индексы n и l при радиальной части волновой функции. Решения уравнения (10.1.1) удобно получить в атомной системе единиц: $\hbar = m = e = 1$. При этом атомная единица (а.е.) длины или *боровский радиус*:

$$a = \frac{\hbar^2}{me^2} = 1 \text{ а.е.} = 0.529 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 0.529 \text{ \AA}$$

атомная единица энергии:

$$E_a = \frac{e^2}{a} = \frac{me^4}{\hbar^2} = 1 \text{ а.е.} = 27.21 \text{ эВ}$$

В безразмерных переменных $\rho = r/a$ и $\varepsilon = E/E_a$ получаем уравнение (10.1.1) в виде

$$\left\{ \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right\} R(\rho) + \left\{ -\frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2Z}{\rho} - \varkappa^2 \right\} R(\rho) = 0 \quad (10.1.2)$$

где $-\varkappa^2 = 2\varepsilon = 2\frac{E}{E_a} < 0$, т.е. рассматриваются связанные состояния дискретного спектра.

§2. Энергетический спектр и радиальные волновые функции стационарных состояний атома водорода. Главное и радиальное квантовые числа

В силу условия нормировки (9.2.2) не должно быть неограниченных решений (10.1.2), т.е. на краях области определения $\rho \rightarrow 0$ и $\rho \rightarrow \infty$ необходимо наложить граничные условия:

1. $R(\rho)|_{\rho \rightarrow 0} \rightarrow \text{const}$
2. $R(\rho)|_{\rho \rightarrow \infty} \rightarrow 0$

В пределе $\rho \rightarrow 0$ уравнение (10.1.2) принимает форму:

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) R_0(\rho) = 0$$

Ищем решение этого уравнения в виде степенной функции $R_0(\rho) \sim \rho^q$, тогда для показателя q получается:

$$\underbrace{q(q-1) + 2q}_{q(q+1)} - l(l+1) = 0$$

т.е. возможны два решения: $q_1 = l$, $q_2 = -(l+1)$. Очевидно, второе решение не удовлетворяет поставленному граничному условию: оно обращается в бесконечность при $\rho \rightarrow 0$ (напомним, что $l \geq 0$). Поэтому:

$$R(\rho)|_{\rho \rightarrow 0} \sim \rho^l$$

Найдём теперь асимптотику решения (10.1.2) при $\rho \rightarrow \infty$:

$$\frac{d^2}{d\rho^2} R_\infty(\rho) - \varkappa^2 R_\infty(\rho) = 0$$

Отсюда $\boxed{R(\rho)|_{\rho \rightarrow \infty} \sim e^{-\varkappa \rho}}$, т.к. другое решение ($\sim e^{\varkappa \rho}$) при $\rho \rightarrow \infty$ неограниченно возрастает. Очевидно, что решение уравнения (10.1.2) во всей области определения ρ следует искать в виде:

$$\boxed{R(\rho) = e^{-\varkappa \rho} \rho^l v(\rho)}, \quad (10.2.1)$$

где для искомой функции $v(\rho)$ есть ограничения на её экспоненциальный рост на бесконечности. Имеем:

$$\begin{aligned} R'(\rho) &= e^{-\varkappa \rho} \rho^l \left[v' + \left(\frac{l}{\rho} - \varkappa \right) v \right] \\ R''(\rho) &= e^{-\varkappa \rho} \rho^l \left[v'' + \left(\frac{l}{\rho} - \varkappa \right) v' - \frac{l}{\rho^2} v + \left(\frac{l}{\rho} - \varkappa \right) \left[v' + \left(\frac{l}{\rho} - \varkappa \right) v \right] \right] = \\ &= e^{-\varkappa \rho} \rho^l \left[v'' + 2 \left(\frac{l}{\rho} - \varkappa \right) v' + \left(\frac{l(l-1)}{\rho^2} - \frac{2\varkappa l}{\rho} + \varkappa^2 \right) v \right] \end{aligned}$$

Из (10.1.2) получаем:

$$\begin{aligned} v'' + 2 \left(\frac{l}{\rho} - \varkappa \right) v' + \left(\frac{l(l-1)}{\rho^2} - \frac{2\varkappa l}{\rho} + \varkappa^2 \right) v + \frac{2}{\rho} v' + \frac{2}{\rho} \left(\frac{l}{\rho} - \varkappa \right) v + \\ + \left(-\frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2Z}{\rho} - \varkappa^2 \right) v = 0 \end{aligned}$$

В итоге:

$$\boxed{\rho v'' + v' (2(l+1) - 2\varkappa \rho) + v (2Z - 2\varkappa(l+1)) = 0} \quad (10.2.2)$$

Решение (10.2.2) будем искать в виде степенного ряда:

$$v(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k \quad (10.2.3)$$

Отсюда:

$$\begin{aligned} v'(\rho) &= \sum_{k=0}^{\infty} a_k k \rho^{k-1} = \sum_{k=0}^{\infty} a_{k+1} (k+1) \rho^k \\ v''(\rho) &= \sum_{k=0}^{\infty} a_k k(k-1) \rho^{k-2} = \sum_{k=0}^{\infty} a_{k+1} (k+1) k \rho^{k-1} \end{aligned}$$

Подставляя в (10.2.2), получаем:

$$\sum_{k=0}^{\infty} \rho^k [a_{k+1} (k(k+1) + 2(l+1)(k+1)) + a_k (2Z - 2\varkappa(l+1) - 2\varkappa k)] = 0$$

откуда следует рекуррентное соотношение для коэффициентов ряда:

$$a_{k+1} = a_k \frac{2(\varkappa(l+1+k) - Z)}{(k+1)(k+2(l+1))} \quad (10.2.4)$$

Из соотношения (10.2.4) видно, что при $k \gg 1$ все слагаемые будут одного знака. Значит, при $\rho \rightarrow \infty$ основной вклад в $v(\rho)$ будут давать слагаемые с большими k . При $k \gg 1$:

$$\left| \frac{a_{k+1}}{a_k} \right|_{k \gg 1} \sim \frac{2\varkappa k}{k^2} = \frac{2\varkappa}{k}$$

однако:

$$e^{2\varkappa\rho} = 1 + \frac{2\varkappa\rho}{1!} + \dots + \frac{(2\varkappa\rho)^k}{k!} + \dots$$

и для ряда растущей экспоненты:

$$\left| \frac{a_{k+1}}{a_k} \right|_{k \gg 1} \sim \frac{(2\varkappa)^{k+1} k!}{(k+1)!(2\varkappa)^k} \sim \frac{2\varkappa}{k}$$

Таким образом, полученный ряд (10.2.3) для $v(\rho)$ асимптотически ведёт себя как

$$v(\rho)|_{\rho \rightarrow \infty} \sim e^{2\varkappa\rho}$$

При такой асимптотике, согласно (10.2.1), радиальная волновая функция расходится на бесконечности, т.е.:

$$R(\rho)|_{\rho \rightarrow \infty} \sim e^{\varkappa\rho}$$

Поэтому суммирование в (10.2.3) может происходить только в конечных пределах, иными словами, ряд (10.2.3) должен «обрываться» и переходить в конечный полином некоторой степени $k = n_r$, т.е. $a_{n_r} \neq 0$, но при любом $k > n_r$ $a_k \equiv 0$.

Из (10.2.4) следует условие «обрыва» ряда (10.2.3):

$$\frac{Z}{\varkappa} - l - 1 = n_r = 0, 1, 2, \dots \quad (10.2.5)$$

Число $n_r \geq 0$ определяет степень полинома (10.2.3) и соответственно число его нулей (или число узлов радиальной волновой функции $R(\rho)$ в (10.2.1), не считая точки $\rho = 0$). Число n_r называют *радиальным квантовым числом*. Здесь мы имеем частный случай осцилляционной теоремы одномерного движения (см. конец §3 главы VII).

Следуя (10.2.5), положим по определению:

$$n = n_r + l + 1 = 1, 2, \dots \quad (10.2.6)$$

натуральное число $n \in \mathbb{N}$, которое называют *главным квантовым числом*. При этом $n_r = n - l - 1 \geq 0$ и получается ограничение на возможные значения орбитального момента: $0 \leq l \leq n - 1$. Тогда из (10.1.2), (10.2.5) и (10.2.6) получается энергетический спектр водородоподобного атома:

$$\varepsilon_n = \frac{E_n}{E_a} = -\frac{\varkappa^2}{2} = -\frac{Z^2}{2n^2} = \varepsilon_n$$

$$E_n = -\frac{Z^2 m e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$
(10.2.7)

Соответственно (10.2.1) радиальная волновая функция имеет вид

$$R_{nl}(\rho) = R_{n_r l}(\rho) = C_{nl} e^{-\varkappa \rho} \rho^l v_{n_r l}(\rho)$$

где определяемые рекуррентными соотношениями (10.2.4) полиномы называют *обобщёнными (присоединёнными) полиномами Лагерра*¹

$$v_{n_r l}(\rho) = L_{n_r}^{2l+1}(2\varkappa\rho), \text{ где}$$

$$L_s^k(x) = e^x x^{-s} \frac{d^k}{dx^k} (e^{-x} x^{s+k})$$

Коэффициент C_{nl} определяется из условия нормировки (9.2.2) для радиальной волновой функции:

$$\int_0^\infty |R_{nl}(\rho)|^2 \rho^2 d\rho = 1$$

Состояние атома водорода определяется волновой функцией

$$\Psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

которая, например, для основного 1s-состояния имеет вид

$$\Psi_{100}(\mathbf{r}) = \underbrace{R_{10}(r)}_{\frac{2}{\sqrt{a^3}} e^{-r/a}} \underbrace{Y_{00}(\theta, \varphi)}_{\frac{1}{\sqrt{4\pi}}} = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}$$

§3. Кратность вырождения уровней. Кулоновское (случайное) вырождение

Из (10.2.7) видно, что спектр водородоподобного атома является вырожденным. Энергия определяется только главным квантовым числом, а кроме него есть ещё 2 квантовых числа:

- $l = 0, 1, \dots, n - 1$ – орбитальное

¹Эдмон Никола Лагерр (Edmond Nicolas Laguerre, 1834-1886)

- $m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$ – магнитное

Уровни энергии не зависят от этих квантовых чисел! Кратность вырождения n -го уровня равна

$$g(n) = \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l 1 = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n \frac{1+(2n-1)}{2} = n^2$$

(из суммы арифметической прогрессии).

Дальнейший анализ удобно провести, если воспользоваться утверждением следующей теоремы.

Теорема 1. Если $[\hat{A}, \hat{H}] = 0$, $[\hat{B}, \hat{H}] = 0$, но $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$, то спектр оператора \hat{H} вырожден.

Доказательство. 1. Предположим, что оператор \hat{H} имеет хотя бы один собственный вектор:

$$\hat{H} |\psi_i\rangle = E_i |\psi_i\rangle$$

Тогда

$$\hat{A}\hat{H} |\psi_i\rangle = \hat{H}\hat{A} |\psi_i\rangle = E_i \hat{A} |\psi_i\rangle$$

т.е. $\hat{A} |\psi_i\rangle$ – тоже собственный вектор оператора \hat{H} , отвечающий тому же самому собственному значению E_i . Если спектр \hat{H} невырожден, то каждому E_i должен отвечать в точности один собственный вектор, $\hat{A} |\psi_i\rangle = A_i |\psi_i\rangle$ (т.е. $|\psi_i\rangle$ является также собственным вектором и \hat{A}).

2. Аналогичное рассмотрение для \hat{B} даёт:

$$\hat{B} |\psi_i\rangle = B_i |\psi_i\rangle$$

Отсюда будет следовать

$$(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) |\psi_i\rangle = (A_i B_i - B_i A_i) |\psi_i\rangle = 0$$

если собственные значения оператора \hat{H} невырожденные. Это верно при любых E_i из множества собственных значений. Но такое равенство, справедливое для всех собственных векторов, образующих полную систему, означало бы $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, что противоречит утверждению теоремы. Значит, спектр оператора \hat{H} вырожден. ■

В рамках этой теоремы вырождение по магнитному квантовому числу m характерно для любого центрально-симметричного поля, т.к.

$$[\hat{H}, \hat{l}_\alpha] = 0 \rightarrow \begin{cases} [\hat{H}, \hat{l}_z] = 0 \\ [\hat{H}, \hat{l}_\pm] = 0 \end{cases} \quad \text{но: } [\hat{l}_z, \hat{l}_\pm] \neq 0$$

Поэтому все $2l + 1$ состояний, где $m = -l, (-l + 1), (-l + 2), \dots, l$, отвечают одному уровню энергии.

Однако, помимо вырождения по магнитному квантовому числу m , обязательному для любого сферически симметричного поля, в кулоновом поле для всех уровней имеет место *дополнительное вырождение* по орбитальному квантовому числу l , которое называют ещё «случайным». Природа кулоновского вырождения связана с высокой симметрией кулоновского поля и наличием ещё одного интеграла движения – вектора Рунге–Ленца²:

$$\hat{\mathbf{A}} = \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r} + \frac{1}{2Z} (\hat{\mathbf{l}} \times \hat{\mathbf{p}} - \hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{l}}) \quad (\text{в а.е.})$$

коммутирующего с $\hat{H} = \hat{\mathbf{p}}^2/2 - Z/r$ (в а.е.), но не коммутирующего с $\hat{\mathbf{l}}^2$. Тогда, в соответствии с теоремой, если $[\hat{H}, \hat{A}_\alpha] = 0$ (доказательство приведено в [прил. С](#)), $[\hat{H}, \hat{\mathbf{l}}^2] = 0$, но $[\hat{\mathbf{l}}^2, \hat{A}_\alpha] \neq 0$, то это автоматически ведёт к вырождению собственных значений \hat{H} по l .

Упражнение 1. Доказать, что $[\hat{\mathbf{l}}^2, \hat{A}_\alpha] \neq 0$

²Карл Рунге (Carl Runge, 1856-1927); Вильгельм Ленц (Wilhelm Lenz, 1888-1957)

Глава 11

Квазиклассическое приближение

Точное решение уравнение Шрёдингера в квантовой механике возможно лишь для ограниченного числа задач, в то время как подавляющее большинство задач решается приближенными методами. В качестве примера таких методов выступает квазиклассическое приближение.

Это приближение позволяет сформулировать метод приближенного решения уравнения Шрёдингера, основанный на использовании малости постоянной Планка \hbar .

§1. Критерий применимости квазиклассического приближения

Предварительное изучение квантовой механики показывает, что при $\hbar \rightarrow 0$ законы квантовой механики должны перейти в классические, что обеспечивается принципом соответствия, на котором мы основывались при выводе ряда положений квантовой механики (см. §§ 2 и 3 гл. 5). Необходимо выяснить, как следует понимать, что классическое приближение хорошо описывает физические явления, когда величиной кванта действия \hbar можно пренебречь.

1.1 Переход к уравнению Гамильтона-Якоби

При решении уравнения Шрёдингера

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

используем подстановку:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \mathcal{A} e^{\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{r}, t)}$$

Здесь $S(\mathbf{r}, t)$ — пока неизвестная функция, имеющая, как и \hbar , размерность действия. Известно, что в классической механике действие вещественно, тогда как в используемой подстановке функция $S(\mathbf{r}, t)$, вообще говоря, может быть и комплексной. Получим уравнение, которому удовлетворяет $S(\mathbf{r}, t)$:

$$\nabla \Psi(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{i}{\hbar} \nabla S \right) \Psi$$

Подставим Ψ и $\nabla \Psi$ в уравнение Шрёдингера:

$$i\hbar \left(\frac{i}{\hbar} \frac{\partial S}{\partial t} \right) \Psi = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{i}{\hbar} \nabla S \right)^2 + \frac{i}{\hbar} \nabla^2 S \right] + U(\mathbf{r}) \right\} \Psi,$$

откуда следует

$$\boxed{-\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{(\nabla S)^2}{2m} + U(\mathbf{r}) - \frac{i\hbar}{2m} (\nabla^2 S)} \quad (11.1.1)$$

Полученное уравнение с точностью до последнего слагаемого совпадает с уравнением Гамильтона-Якоби¹ для действия

$$\boxed{\frac{\partial S}{\partial t} + H(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = 0},$$

где $\mathbf{p} = \nabla S$, $H(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \mathbf{p}^2/(2m) + U(\mathbf{r})$ (см. § 47 т. I Л.Л.).

Последнее слагаемое в (11.1.1) — это *квантовая поправка*, которая имеет величину порядка \hbar (строго говоря действием функцию $S(\mathbf{r}, t)$ можно называть лишь при отсутствии последнего слагаемого). Поправка действительно исчезает при формальном переходе $\hbar \rightarrow 0$, и тогда имеет место классика. Широкая область применимости классической механики как раз связана с тем, что по сравнению с обычными масштабами постоянная Планка очень мала.

Но, с другой стороны, \hbar все-таки константа. Что же имеется ввиду под «жаргонным» выражением $\hbar \rightarrow 0$?

Из уравнения (11.1.1) следует условие квазиклассичности, т. е. возможность перехода к классическому пределу. Квантовая поправка в (11.1.1) должна быть мала:

$$|i\hbar(\nabla^2 S)| \ll |(\nabla S)^2| \rightarrow \boxed{\frac{\hbar |\nabla^2 S|}{(\nabla S)^2} \ll 1}$$

¹Карл Густав Якоб Якоби (Carl Gustav Jacob Jacobi, 1804-1851)

— условие применимости квазиклассического приближения.

Заметим, что $\nabla S = \mathbf{p}$ (в нулевом приближении по \hbar), значит, $\frac{\hbar}{p^2} |\operatorname{div} \mathbf{p}| \ll 1$, и тогда в одномерном случае:

$$\boxed{\frac{\hbar}{p^2} \left| \frac{dp}{dx} \right| \ll 1}$$

Перепишем это условие в другой форме:

$$\frac{\hbar}{p^2} \left| \frac{dp}{dx} \right| = \left| \frac{d}{dx} \left(\frac{\hbar}{p} \right) \right| = \left| \frac{d\lambda}{dx} \right| \ll 1$$

— здесь $\lambda = \frac{\lambda}{2\pi} = \frac{1}{k} = \frac{\hbar}{p}$ (см. (1.1.2)) — де-бройлевская длина волны частицы.

Тогда условие применимости квазиклассического приближения запишется в виде:

$$\boxed{\Delta\lambda \approx \lambda \left| \frac{d\lambda}{dx} \right| \ll \lambda}$$

— т.е. де-бройлевская длина волны частицы мало изменяется на протяжении расстояний порядка её самой. Отметим, что $\boxed{\lambda/L \ll 1}$ (L — характерный размер квантовой системы) — лишь формальный признак того, что свойства системы близки классическим, построенный на аналогии с переходом от волновой оптики к геометрической при $\lambda \rightarrow 0$ (см. § 46 т. III Л.Л.).

Если учесть, что $\frac{p^2(x)}{2m} + U(x) = E$ или $p(x) = \sqrt{2m(E - U(x))}$, то

$$\frac{dp}{dx} = \frac{2m}{2p} \left(-\frac{dU}{dx} \right) = \frac{m}{p} F,$$

где F — классическая сила, действующая на частицу во внешнем поле. Таким образом, критерий применимости квазиклассического приближения выглядит так:

$$\boxed{\Delta\lambda \ll \lambda; \quad \left| \frac{d\lambda}{dx} \right| \ll 1; \quad \frac{\hbar}{p^2} \left| \frac{dp}{dx} \right| \ll 1; \quad \left| \frac{\hbar m}{p^3} \frac{dU}{dx} \right| \ll 1}$$

Основные выводы:

1. Квазиклассическое приближение **не применимо** при малых значениях импульса и **совсем не применимо** в классических точках поворота, когда $p(x) = 0$.

Это и понятно, так как в этих точках $\lambda \rightarrow \infty$, и волновой аспект в движении частиц проявляется особенно сильно.

2. Необходимо также и плавный ход потенциальной кривой (по аналогии с оптикой: там мы говорим о плавных изменениях показателя преломления $n(\mathbf{r})$).

Итак, квазиклассичность означает большие импульсы частицы и плавный ход потенциала, в котором она движется.

§2. Метод Вентцеля-Крамерса-Бриллюэна

Метод Вентцеля-Крамерса-Бриллюэна² (ВКБ, 1926 г.) позволяет находить квантовые поправки к решению уравнения Гамильтона-Якоби с учетом квазиклассического приближения ($\hbar \rightarrow 0$).

2.1 Вид волновой функции в квазиклассическом приближении

В основе метода ВКБ лежит разложение $S(\mathbf{r}, t)$ по степеням \hbar

$$S(\mathbf{r}, t) = \underbrace{S_0}_{\sim \hbar^0} + \underbrace{S_1}_{\sim \hbar^1} + \underbrace{S_2}_{\sim \hbar^2} + \dots$$

и пренебрежение членами более высокого порядка малости. Реально данное разложение идет, конечно, не по \hbar , а по безразмерному малому параметру, например по $\frac{\hbar}{pL} \sim \frac{\lambda}{L} \sim \frac{1}{kL} \ll 1$ в степенной ряд. Область применимости ВКБ-приближения шире, чем область применимости классического приближения, так как указанное разложение можно проводить и в тех областях пространства, где классическое приближение вообще не имеет смысла ($E < U(x)$) (см. рис. 11.1, область II).

Рассмотрим одномерную задачу. Считаем, что условия применимости метода выполнены. Решаем уравнение (11.1.1) с квантовой поправкой. Пусть

$$S(x, t) = -Et + S(x)$$

(система консервативна, см. § 47 т. I Л.Л., т. е. функция H не зависит явно от времени), тогда из (11.1.1) следует:

$$(S')^2 - i\hbar S'' = 2m(E - U(x)) \equiv p^2(x)$$

Здесь $p^2(x)$ — просто обозначение, которое не подразумевает, что $p^2(x) > 0$.

²Грегор Вентцель (Gregor Wentzel, 1898-1978); Хендрик Антони Крамерс (Hendrik Anthony “Hans” Kramers, 1894-1952); Леон Николя Бриллюэн (Léon Nicolas Brillouin, 1889-1969)

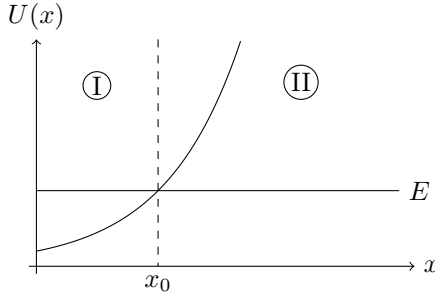


Рис. 11.1: Классически разрешённая (I) и запрещённая (II) области

В линейном приближении по \hbar :

$$p^2(x) = (S'_0 + S'_1 + \dots)^2 - i\hbar(S''_0 + S''_1 + \dots) \approx (S'_0)^2 + 2S'_0 S'_1 - i\hbar S''_0$$

Рассмотрим две области на графике:

- (а) Область I (классически разрешённая: $E > U(x)$ или $p^2(x) > 0$).

Порядок «0» по \hbar :

$$(S'_0)^2 = p^2(x) \rightarrow S'_0 = \mp p(x)$$

$$S_0(x) = \pm \int_x^{x_0} p(x') dx', \quad x < x_0$$

Постоянная интегрирования $S_0(x_0)$ здесь опущена, так как её можно включить в коэффициент \mathcal{A} при волновой функции $\Psi(x, t) = \mathcal{A} \exp\left(\frac{i}{\hbar} S(x, t)\right)$.

Порядок «1» по \hbar :

$$2S'_0 S'_1 - i\hbar S''_0 = 0$$

Отсюда

$$S'_1 = \frac{i\hbar}{2} \frac{S''_0}{S'_0} = \frac{i\hbar}{2} \left(\frac{\mp p'(x)}{\mp p(x)} \right) = \frac{i\hbar}{2} \frac{d}{dx} [\ln p(x)]$$

и

$$S_1 = \frac{i\hbar}{2} \ln p(x) = \boxed{i\hbar \ln \sqrt{p(x)}}$$

Стационарное решение в классически разрешённой области с точностью до \hbar :

$$\Psi(x)|_{x < x_0} = \mathcal{A} e^{\frac{i}{\hbar} S(x)} \approx \frac{\mathcal{A}}{\sqrt{p(x)}} \exp\left(\pm \frac{i}{\hbar} \int_x^{x_0} p(x') dx'\right)$$

(b) Область II (классически запрещённая: $E < U(x)$ или $p^2(x) < 0$).

$$p^2(x) = 2m(E - U(x)) = -2m(U(x) - E)$$

и

$$p(x) = \pm i\sqrt{2m(U(x) - E)} = \pm i|p(x)|$$

В классически запрещённой области, считая импульс чисто мнимым, имеем следующее решение:

$$\Psi(x)|_{x>x_0} = \mathcal{A}e^{\frac{i}{\hbar}S(x)} \approx \frac{\mathcal{A}}{\sqrt{|p(x)|}} \exp\left(\pm \frac{1}{\hbar} \int_{x_0}^x |p(x')| dx'\right)$$

Итак, можно сделать выводы:

- 1) При $x < x_0$ волновая функция изменяется по закону косинуса или синуса, т. е. как в случае движения частицы в прямоугольной потенциальной яме. При $x > x_0$ как и в случае прохождения частицы через потенциальный барьер, волновая функция должна убывать внутрь барьера.
- 2) Решение не приемлемо вблизи точки поворота x_0 . Там $p(x_0) = 0$ и знаменатель обращается в нуль.
- 3) Вероятность обнаружить частицу вблизи от точки x_0 :

$$W(x_0) \sim \frac{1}{p(x_0)} \rightarrow \infty$$

и тоже не применима вблизи от точки поворота.

Упражнение 1. Показать, что общее решение можно записать в виде:

$$\begin{aligned} \Psi_I(x) &\simeq \frac{1}{\sqrt{p(x)}} \{a \sin(z + \gamma_1) + b \cos(z + \gamma_2)\}, \quad z = \frac{1}{\hbar} \int_x^{x_0} p(x') dx' \\ \Psi_{II}(x) &\simeq \frac{1}{\sqrt{|p(x)|}} \{Ae^{-|z|} + Be^{|z|}\}, \quad |z| = \frac{1}{\hbar} \int_{x_0}^x |p(x')| dx' \end{aligned}$$

Записано формальное решение в виде линейных комбинаций, однако неясно, как им воспользоваться, так как не известны правила «сшивки» вблизи точки поворота. «Сшивать» решения нужно именно в точке x_0 , т. е. там, где приближение не работает. Следует установить связь между двумя квазиклассическими решениями, взятыми по разные стороны от точки поворота: $\Psi_I(x) \leftrightarrow \Psi_{II}(x)$.

2.2 Связь между двумя решениями, взятыми по разные стороны от точки поворота

Речь пойдет об установлении соответствия $\Psi_I(x) \leftrightarrow \Psi_{II}(x)$ или «сшивании» решений: главном достижении метода ВКБ. Под «сшиванием» будем понимать приравнивание волновых функций и их первых производных. Области «сшивания» и их существование будут установлены ниже.

Рассмотрим приближенный вид уравнения Шрёдингера в окрестности особой точки $|x - x_0| \rightarrow 0$ (см. рис. 11.1). Заменим в окрестности x_0 функцию $U(x)$ её линейным приближением:

$$U(x)|_{|x-x_0| \rightarrow 0} \simeq U(x_0) + U'(x_0)(x - x_0) + \dots \quad (\text{см. рис. 11.1})$$

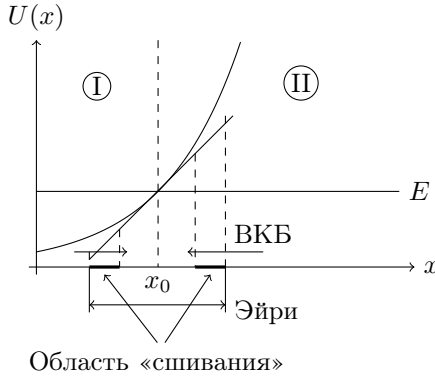


Рис. 11.2: Классически разрешённая (I) и запрещённая (II) области, x_0 — точка поворота.

Тогда

$$p^2(x) = 2m(E - U(x)) \simeq 2mU'(x_0)(x_0 - x) \equiv \alpha \hbar^2(x_0 - x)$$

и уравнение Шрёдингера, имеющее вид

$$\Psi''(x) + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U(x))\Psi(x) = 0$$

переходит в уравнение:

$$\Psi''(x) - \alpha(x - x_0)\Psi(x) = 0$$

и путём замены переменной

$$\xi = \alpha^{\frac{1}{3}}(x - x_0), \quad \Psi'_x = \Psi'_\xi \cdot \xi'_x = \alpha^{\frac{1}{3}}\Psi'_\xi, \quad \Psi''_{xx} = \alpha^{\frac{2}{3}}\Psi''_{\xi\xi}$$

окончательно переходит в уравнение Эйри³ (см. § 24 т. III Л.Л.):

$$\frac{d^2}{d\xi^2} \Psi(\xi) - \xi \Psi(\xi) = 0$$

Как и всякое дифференциальное уравнение 2-го порядка, уравнение Эйри должно иметь два линейно независимых решения, которые выберем следующим образом:

$$\begin{cases} \text{Ai}(\xi) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \cos \left[\xi t + \frac{t^3}{3} \right] dt & \text{функция Эйри} \\ \text{Bi}(\xi) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \left[\sin \left(\xi t + \frac{t^3}{3} \right) + \exp \left(\xi t - \frac{t^3}{3} \right) \right] dt & \text{функция Эйри II рода} \end{cases}$$

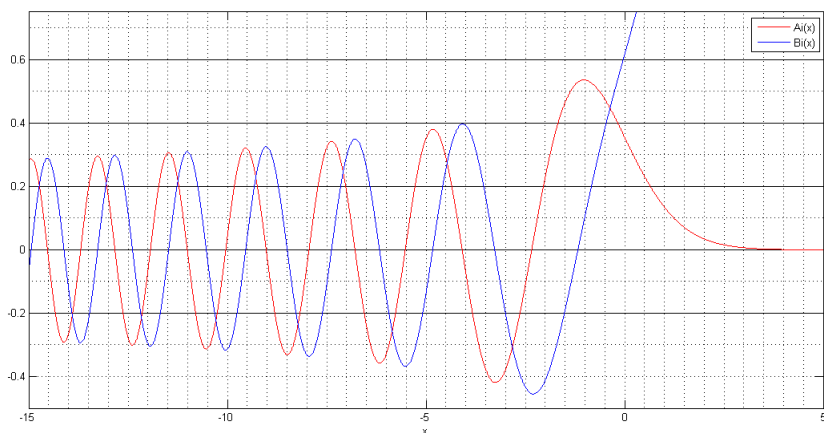


Рис. 11.3: Графики функций Эйри

Рассмотрим поведение функций Эйри:

- В классически запрещённой области II одна экспоненциально убывает, а другая — экспоненциально растёт.
- В классически разрешённой области I обе функции осциллируют, убывая по амплитуде со сдвигом по фазе на $\pi/2$.
- Перейдём в асимптотическую область, т. е. туда, где действуют приближения ВКБ и Эйри, удалённую от точки поворота, но с медленным изменением потенциала.

³ Джордж Биддель Эйри (George Biddell Airy, 1801-1892)

Утверждение 1. *Такая область существует.*

Действительно, уравнение Эйри справедливо при $|x - x_0| < L$, где L — характерное расстояние существенного изменения потенциала $U(x)$. Приближение ВКБ (условие квазиклассичности) требует

$$\left| \frac{\hbar m}{p^3} \frac{dU}{dx} \right| \ll 1 \quad (\text{см. § 1 этой главы})$$

Так как $|p^3(x)| \simeq \left(2m |U'(x_0)| \cdot |x - x_0| \right)^{\frac{3}{2}}$, то

$$|x - x_0|^{\frac{3}{2}} \gg \frac{\hbar m |U'|}{(2m |U'|)^{3/2}} \sim \frac{\hbar}{(m |U'(x_0)|)^{1/2}}$$

или

$$|x - x_0| \gg \frac{\hbar^{2/3}}{(m |U'(x_0)|)^{1/3}} \quad (11.2.1)$$

Поскольку $m |U'(x_0)| \sim \frac{p^2(x)}{|x - x_0|}$, то вдали от точки поворота, т. е. при $|x - x_0| \lesssim L$

$$(m |U'(x_0)|)^{\frac{1}{3}} \sim \left(\frac{p^2(x)}{L} \right)^{\frac{1}{3}}$$

или

$$|x - x_0| \gg \left(\frac{\hbar}{p(x)} \right)^{\frac{2}{3}} L^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{\lambda}{L} \right)^{\frac{2}{3}} L$$

Оба условия $|x - x_0| < L$ и $\left(\frac{\lambda}{L} \right)^{\frac{2}{3}} L \ll |x - x_0|$ совместны:

$$\boxed{\left(\frac{\lambda}{L} \right)^{\frac{2}{3}} L \ll |x - x_0| < L}, \quad \text{т. к. } \frac{\lambda}{L} \ll 1$$

Таким образом, существуют значения $|x - x_0|$ настолько малые, что допустимо линейное разложение $U(x)$, и в то же время настолько большие, что удовлетворяется условие квазиклассичности для ВКБ (см. [рис. 11.1](#)).

Неравенство (11.2.1) фактически означает, что $|\xi| \gg 1$. В этой области для функций Эйри справедливы следующие асимптотики:

$$\begin{cases} \text{Ai}(|\xi|)|_{|\xi| \rightarrow \infty} \simeq \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \xi^{-\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{2}{3}\xi^{\frac{3}{2}}\right) \\ \text{Bi}(|\xi|)|_{|\xi| \rightarrow \infty} \simeq \frac{1}{\sqrt{\pi}} \xi^{-\frac{1}{4}} \exp\left(\frac{2}{3}\xi^{\frac{3}{2}}\right) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \text{Ai}(-|\xi|)|_{|\xi| \rightarrow \infty} \simeq \frac{1}{\sqrt{\pi}} |\xi|^{-\frac{1}{4}} \sin \left[\frac{2}{3} |\xi|^{\frac{3}{2}} + \frac{\pi}{4} \right] \\ \text{Bi}(-|\xi|)|_{|\xi| \rightarrow \infty} \simeq \frac{1}{\sqrt{\pi}} |\xi|^{-\frac{1}{4}} \cos \left[\frac{2}{3} |\xi|^{\frac{3}{2}} + \frac{\pi}{4} \right] \end{cases}$$

(Их получение см., например, с помощью метода перевала из ТФКП § d т. III Л.Л., математическое дополнение).

Перейдём в асимптотическую область в решениях ВКБ. Что будет с z и $|z|$ из [Упр. 1](#) при аппроксимации потенциала [рис. 11.1](#) прямой?

$$\begin{aligned} z|_{(x \rightarrow x_0 - 0)} &\rightarrow \frac{1}{\hbar} \int_x^{x_0} \alpha^{\frac{1}{2}} \hbar (x_0 - x')^{\frac{1}{2}} dx' = \frac{2}{3} \alpha^{\frac{1}{2}} (x_0 - x')^{\frac{3}{2}} \equiv \\ &\equiv \frac{2}{3} \alpha^{\frac{1}{2}} |x - x_0|^{\frac{3}{2}} \equiv \frac{2}{3} |\xi|^{\frac{3}{2}} \\ |z||_{(x \rightarrow x_0 + 0)} &\rightarrow \frac{1}{\hbar} \int_{x_0}^x \alpha^{\frac{1}{2}} \hbar (x' - x_0)^{\frac{1}{2}} dx' = \dots = \frac{2}{3} \xi^{\frac{3}{2}} \end{aligned}$$

Следовательно, если $p^2(x) \simeq \alpha^{\frac{2}{3}} \hbar^2 |\xi|$, то

$$\begin{aligned} \psi_I(x)|_{x < x_0} &\xrightarrow{\text{ВКБ}} \frac{1}{\sqrt{p}} \{a \sin[z + \gamma_1] + b \cos[z + \gamma_2]\} \Big|_{(x \rightarrow x_0 - 0)} = \\ &= \frac{1}{\alpha^{\frac{1}{6}} \hbar^{\frac{1}{2}} |\xi|^{\frac{1}{4}}} \left\{ a \sin \left[\frac{2}{3} |\xi|^{\frac{3}{2}} + \gamma_1 \right] + b \cos \left[\frac{2}{3} |\xi|^{\frac{3}{2}} + \gamma_2 \right] \right\} \\ \psi_{II}(x)|_{x > x_0} &\xrightarrow{\text{ВКБ}} \frac{1}{\sqrt{p}} \{A e^{-|z|} + B e^{|z|}\} \Big|_{(x \rightarrow x_0 + 0)} = \\ &= \frac{1}{\alpha^{\frac{1}{6}} \hbar^{\frac{1}{2}} \xi^{\frac{1}{4}}} \left\{ A \exp \left(-\frac{2}{3} \xi^{\frac{3}{2}} \right) + B \exp \left(\frac{2}{3} \xi^{\frac{3}{2}} \right) \right\} \end{aligned}$$

ВКБ-решения асимптотически согласуются с функциями Эйри, если

$$\begin{aligned} \gamma_1 = \gamma_2 &= \frac{\pi}{4} \\ \frac{A}{a} = \frac{1}{2}, \quad \frac{B}{b} = 1 &\rightarrow \boxed{A = \frac{a}{2}, \quad B = b} \end{aligned}$$

Таким образом, общее решение примет вид:

$$\begin{aligned} \psi_I(x) &\simeq \frac{1}{\sqrt{p(x)}} \left\{ a \sin \left[\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_0} p(x') dx' + \frac{\pi}{4} \right] + b \cos \left[\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_0} p(x') dx' + \frac{\pi}{4} \right] \right\} \\ \psi_{II}(x) &\simeq \frac{1}{\sqrt{|p(x)|}} \left\{ \frac{a}{2} \exp \left(-\frac{1}{\hbar} \int_{x_0}^x |p(x')| dx' \right) + b \exp \left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_0}^x |p(x')| dx' \right) \right\} \end{aligned}$$

Получим теперь правила соответствия между двумя ВКБ-решениями, взятыми по разные стороны от точки поворота x_0 .

Правило I

Пусть известна волновая функция в области II. Рассмотрим физически интересный случай экспоненциально убывающего в области II решения. поэтому полагаем в $\Psi_{II}(x)|_{\text{ВКБ}} B = b = 0$. Далее переходим в асимптотическую область ВКБ-решения, «сшиваем» его с асимптотической функцией Эйри $\text{Ai}(|\xi|)|_{|\xi| \rightarrow \infty}$, которую в пределе $|x - x_0| \rightarrow 0$ переходом через 0 переходим в согласованное ВКБ-решение:

$$\begin{aligned} \Psi_{(x \gg x_0)}(x) &= \frac{a}{2\sqrt{|p|}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_{x_0}^x |p(x')| dx'\right) \rightarrow \\ &\rightarrow \Psi_{(x \ll x_0)}(x) = \frac{a}{\sqrt{p}} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_0} p(x') dx' + \frac{\pi}{4}\right) \end{aligned}$$

Оно непрерывно переходит через функцию Эйри из области II в область I. Обратное направление согласования, вообще говоря, неверно. Это связано с тем, что небольшая ошибка φ в фазе синуса может привести к появлению экспоненциально растущего в области II решения (см. ниже правило III). Последнее означает что на его фоне экспоненциально убывающее решение исчезнет.

Правило II

Напротив, предположим, что известно осциллирующее ВКБ-решение в области I. Пусть

$$\begin{aligned} \Psi_{(x \ll x_0)}(x) &= \frac{c}{\sqrt{p}} \left\{ \sin\left(z + \frac{\pi}{4} + \varphi\right) \right\} \equiv \\ &\equiv \frac{c}{\sqrt{p}} \left\{ \sin\left(z + \frac{\pi}{4}\right) \cos \varphi + \cos\left(z + \frac{\pi}{4}\right) \sin \varphi \right\} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{p}} \left\{ a \sin\left(z + \frac{\pi}{4}\right) + b \cos\left(z + \frac{\pi}{4}\right) \right\} \end{aligned}$$

где $c \sin \varphi = b$, $c \cos \varphi = a$. При этом в области II должно остаться только экспоненциально растущее решение:

$$\Psi_{(x \ll x_0)}(x) = \frac{c}{\sqrt{p}} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_0} p(x') dx' + \frac{\pi}{4} + \varphi\right) \rightarrow \Psi_{(x \gg x_0)}(x) = \frac{c \sin \varphi}{\sqrt{|p|}} \exp\left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_0}^x |p(x')| dx'\right)$$

Условием данного перехода будет то, что φ не близко к πn . Кроме того, переход в обратную сторону также неверен, так как если в области II есть экспоненциально убывающий (отброшенный) член, то он может неопределенным образом ($b/a = \text{tg } \varphi$) изменить фазу синуса в области I, которая уже не совпадет с заданной фазой φ при прямом переходе.

Правило III

То же, что и правило II, но для «бегущих» волн. Проведем в (II) замену $\varphi \rightarrow \varphi + \pi/2$:

$$\frac{c}{\sqrt{p}} \cos \left[z + \frac{\pi}{4} + \varphi \right] \rightarrow \frac{c \cos \varphi}{\sqrt{|p|}} e^{|z|}$$

Умножим (II) на $\pm i$ и сложим с (IIIa):

$$\frac{c}{\sqrt{p}} e^{\pm i(z + \frac{\pi}{4} + \varphi)} = \frac{c}{\sqrt{p}} e^{\pm i\varphi} e^{\pm i(z + \frac{\pi}{4})} \rightarrow \frac{c}{\sqrt{|p|}} e^{\pm i\varphi} e^{|z|}$$

или, если взять сумму двух «бегущих» волн, то

$$\begin{aligned} \Psi_{(x \ll x_0)}(x) &= \frac{C}{\sqrt{p}} \exp \left(\frac{i}{\hbar} \int_x^{x_0} p(x') dx' + \frac{i\pi}{4} \right) + \\ &+ \frac{D}{\sqrt{p}} \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_x^{x_0} p(x') dx' - \frac{i\pi}{4} \right) \rightarrow \\ &\rightarrow \Psi(x)_{(x \gg x_0)} = \frac{C+D}{\sqrt{|p|}} \exp \left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_0}^x |p(x')| dx' \right) \end{aligned}$$

Стрелку и здесь повернуть нельзя, так как знания суммы $C + D$ недостаточно, чтобы определить C и D по отдельности.

Вывод: Необходимо обратить внимание на одностороннюю природу сопряжения квазиклассических волновых функций (следствие асимптотического характера «сшивания» решения по обе стороны от точки поворота).

Если области I и II на [рис. 11.1](#) поменять местами, то правила соответствия (I) и (II) останутся в силе, но нужно поменять местами также x и x_0 , как в неравенствах, так и в интегралах. Стрелка перехода не меняет при этом направления.

§3. Условие квантования Бора-Зоммерфельда

Имеется потенциальная яма, удовлетворяющая условиям квазиклассичности. Классически разрешённая область движения II, где $E > U(x)$ (или $p^2(x) > 0$), ограничена точками поворота: $p(x = a) = p(x = b) = 0$.

Физическое условие: на $\pm\infty$ решения должны убывать. Поэтому при переходе во внутреннюю область (область ямы) применим при $x = a$, $x = b$ правило соответствия I:

$$\begin{aligned} \Psi_{x < b}(x) &= \frac{a_1}{\sqrt{p}} \sin \left[\frac{1}{\hbar} \int_x^b p(x') dx' + \frac{\pi}{4} \right] \equiv \frac{a_1}{\sqrt{p}} \sin(z_1 + \frac{\pi}{4}) \\ \Psi_{x > a}(x) &= \frac{a_2}{\sqrt{p}} \sin \left[\frac{1}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' + \frac{\pi}{4} \right] \equiv \frac{a_2}{\sqrt{p}} \sin(z_2 + \frac{\pi}{4}) \end{aligned}$$

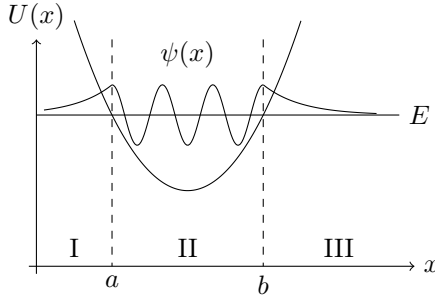


Рис. 11.4: К выводу условий квантования Бора-Зоммерфельда

$$\text{где } z_1 + z_2 = \frac{1}{\hbar} \int_a^b p(x') dx' \equiv \frac{1}{\hbar} \int_a^b p(x) dx.$$

Этим решения должны совпадать во всей области $a < x < b$.

$$\begin{aligned} \frac{a_1}{\sqrt{p}} \sin(z_1 + \frac{\pi}{4}) &= \frac{a_2}{\sqrt{p}} \sin(z_2 + \frac{\pi}{4}) = \frac{a_2}{\sqrt{p}} \sin \left[\frac{1}{\hbar} \int_a^b p(x) dx - z_1 + \frac{\pi}{4} \right] = \\ &= -\frac{a_2}{\sqrt{p}} \sin \left[z_1 - \frac{1}{\hbar} \int_a^b p(x) dx - \frac{\pi}{4} \right] \end{aligned}$$

$$z_1 + \frac{\pi}{4} = z_1 - \frac{1}{\hbar} \int_a^b p(x) dx - \frac{\pi}{4} + \pi(n+1), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (11.3.1)$$

$$a_1 = (-1)(-1)^{n+1} a_2 \rightarrow a_2 = a_1 (-1)^n \quad (11.3.2)$$

В условии (11.3.1) пишем $\pi(n+1)$, а не πn , так как при $n = 0$ было бы $\frac{1}{\hbar} \int_a^b p(x) dx = -\frac{\pi}{2}$, что недопустимо, так как левая часть этого равенства — заведомо положительная величина.

Таким образом,

$$\boxed{\int_a^b p(x) dx = \pi \hbar \left(n + \frac{1}{2} \right)} \quad (11.3.3)$$

или взятый по полному периоду классического движения частицы между точками $x = a$ и $x = b$ интеграл $\oint p(x) dx \equiv 2 \int_a^b p(x) dx$ равен

$$\boxed{\oint p(x) dx = 2\pi \hbar \left(n + \frac{1}{2} \right)} \quad (11.3.4)$$

Соотношения (11.3.3), (11.3.4) есть *правило квантования Бора-Зоммерфельда*⁴ из старой квантовой теории, предложенной в 1915 году еще до создания квантовой механики. Так как $p(x) = \sqrt{2m(E_n - U(x))}$, то это правило определяет энергии E_n стационарных состояний квантовой системы в квазиклассическом приближении.

- 1) Правило (11.3.4) есть *квантование адиабатических инвариантов*. В квантовой механике при медленном (адиабатическом) изменении параметров системы она остается в том же квантовом состоянии ($n = \text{const}$). Это согласуется с теоремой в классической механике о постоянстве адиабатических инвариантов при медленном изменении параметров системы (см. § 49 т. I Л.Л.).
- 2) Номер состояния n : $n \rightarrow E_n$. Но это целое число не только порядковый номер стационарного состояния, но и число нулей (узлов) волновой функции. Действительно, при продвижении по x от a к b фаза волновой функции растёт от $\frac{\pi}{4}$ до

$$\left. \frac{1}{\hbar} \int_a^b p(x) dx + \frac{\pi}{4} \right|_{(11.3.3)} = \pi n + \frac{3}{4}\pi$$

так что синус обращается на этом интервале в нуль n раз (вне интервала $a < x < b$ волновая функция монотонно затухает (см. рис. 11.4), не имея нулей). Это есть частный случай осцилляционной теоремы квантовой механики (см. § 3 гл. 7).

Но пользоваться квазиклассическим приближением можно лишь тогда, когда между точками поворота укладывается достаточно много длин волн $\lambda = \frac{\hbar}{p(x)}$ (хотя бы потому, что от каждой из точек поворота нужно отступить на расстояния порядка нескольких длин волн, когда справедливы асимптотические решения типа $\sin \left[z + \frac{\pi}{4} \right]$). Поскольку расстояние между узлами волновой функции $\sim \lambda$, а выше в методе ВКБ использовался безразмерный малый параметр $\frac{\lambda}{L} \ll 1$ (здесь L -характерный размер квантовой системы), то в квазиклассическом приближении $\frac{L}{\lambda} \sim \boxed{n \gg 1}$.

В связи с изложенным выше возникает вопрос, а законно ли в таком приближении рядом с n удерживать $\frac{1}{2}$ в формулах (11.3.3), (11.3.4)? Поскольку все полученные ранее результаты справедливы в линейном по \hbar приближении (см. § 2.1 этой главы), когда $\frac{\lambda}{L} \sim \frac{1}{n} \ll 1 \sim \frac{1}{2}$, то поправка к числу узлов

⁴Нильс Бор (Niels Bohr, 1885-1962); Арнольд Зоммерфельд (Arnold Sommerfeld, 1868-1951)

$\frac{1}{2}$ на самом деле имеет точность $\sim \frac{1}{n}$, так что удерживать её на фоне такой точности при $n \gg 1$ в правой части формул (11.3.3), (11.3.4) законно.

§4. Фазовый объём, приходящийся на одно квантовое состояние

Соотношение (11.3.4) можно истолковать и другим образом. $\oint p(x)dx$ есть площадь в фазовом пространстве (p, x) частицы, охватывающая квантовые состояния, энергия которых $E \leq E_n$. При переходе $E_n \rightarrow E_{n+1}$ область фазового пространства увеличивается на $2\pi\hbar$. Значит, на одно квантовое состояние в фазовом пространстве приходится «клетка» площадью $2\pi\hbar$:

$$\Delta\Gamma = 2\pi\hbar$$

Иными словами, число квантовых состояний, отнесенное к элементу фазового объема $\Delta p \Delta x$.

$$\Delta N = \frac{\Delta p \Delta x}{2\pi\hbar}$$

§5. Вероятность проникновения частицы через барьер в квазиклассическом приближении

Пусть имеется гладкий потенциальный барьер, т. е. между классически разрешёнными областями I и III находится классически запрещённая область II, где $E < U(x)$. В квантовой механике в силу волновых свойств частиц барьер обладает прозрачностью. Пусть выполнены условия квазиклассичности, т.е. барьер очень широк, и, как следствие, коэффициент прохождения мал.

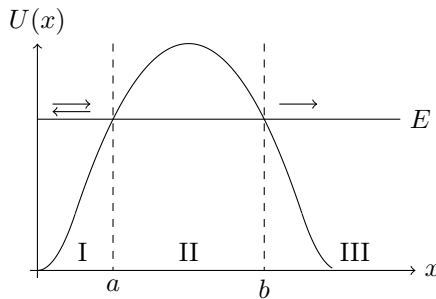


Рис. 11.5: Проникновение частицы через барьер

1) В области III есть квазиклассическая волна, бегущая слева направо:

$$\Psi_{x>b}(x) \simeq \frac{A}{\sqrt{p(x)}} \exp \left(\frac{i}{\hbar} \int_b^x p(x') dx' + i \frac{\pi}{4} \right)$$

Убедимся в том, что это действительно так. В соответствии с §1 главы V плотность потока вероятности прошедшей волны

$$\begin{aligned} j_x^{\text{прош}} &= \frac{i\hbar}{2m} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) = \frac{i\hbar}{2m} \left\{ \frac{A}{\sqrt{p(x)}} e^{i[z(x) + \frac{\pi}{4}]} \times \right. \\ &\times \frac{A^*}{\sqrt{p(x)}} e^{-i[z(x) + \frac{\pi}{4}]} \left(-i \frac{dz}{dx} \right) - (\text{комплексно-сопряженное}) \Big\} = \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \left\{ \frac{-i |A|^2}{\hbar} \right\} = \frac{|A|^2}{m} = j_x^{\text{прош}} > 0, \end{aligned}$$

так как слагаемые $\sim \nabla \frac{1}{\sqrt{p(x)}}$ взаимно компенсируются.

2) В области II по правилу соответствия (III):

$$\begin{aligned} \Psi_{a<x<b}(x) &\simeq \frac{A}{\sqrt{|p|}} \exp \left(\frac{1}{\hbar} \int_x^b |p(x')| dx' \right) \equiv \\ &\equiv \frac{A}{\sqrt{|p|}} \underbrace{\exp \left(\frac{1}{\hbar} \int_a^b |p(x')| dx' \right)}_{e^\gamma} \exp \left(-\frac{1}{\hbar} \int_a^x |p(x')| dx' \right) \end{aligned}$$

3) В области I по правилу соответствия (I):

$$\begin{aligned} \Psi_{x<a}(x) &\simeq \frac{2A}{\sqrt{p}} \sin \left[\frac{1}{\hbar} \int_x^a p(x') dx' + \frac{\pi}{4} \right] e^\gamma = \\ &= \frac{2Ae^\gamma}{2i\sqrt{p}} \left\{ \underbrace{\exp \left(\frac{i}{\hbar} \int_x^a p(x') dx' + \frac{i\pi}{4} \right)}_{\text{отраженная волна}} - \underbrace{\exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_x^a p(x') dx' - \frac{i\pi}{4} \right)}_{\text{падающая волна}} \right\} \\ j_x^{\text{пад}} &= \frac{i\hbar}{2m} \{ \Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi \} = \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \left\{ \frac{Ae^\gamma}{i\sqrt{p}} e^{-i(z(x) + \frac{\pi}{4})} \frac{A^* e^\gamma}{(-i)\sqrt{p}} e^{i(z(x) + \frac{\pi}{4})} \left(i \frac{dz}{dx} \right) - \text{K.C.} \right\} = \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \left\{ \frac{-2i |A|^2 e^{2\gamma}}{\hbar} \right\} = \frac{|A|^2 e^{2\gamma}}{m} \end{aligned}$$

- 4) По определению коэффициент проницаемости барьера (или вероятность проникновения частицы через барьер):

$$D \equiv \frac{|j_x^{\text{прош}}|}{|j_x^{\text{пад}}|} = e^{-2\gamma} = e^{-\frac{2}{\hbar} \int_a^b |p(x)| dx}$$

— формула впервые в 1928 году была получена Гамовым⁵ в связи с теорией радиоактивного α -распада ядер.

Коэффициент отражения в таком подходе:

$$R \equiv \frac{|j_x^{\text{отр}}|}{|j_x^{\text{пад}}|} = 1$$

— амплитуды падающей и отраженной волн в области I оказались одинаковыми. Его фактическое отличие от 1 не может быть найдено в рамках квазиклассического приближения, так как здесь всегда теряются экспоненциально убывающие решения на фоне экспоненциально растущих в области II. В этой связи формула Гамова применима, если показатель экспоненты велик, $2\gamma \gg 1$, так что сам $D \ll 1$.

⁵Георгий Антонович Гамов (George Gamow, 1904-1968)

Глава 12

Стационарная теория возмущений

В качестве другого примера решения задач квантовой механики приближенными методами выступает *теория возмущений* (ТВ). В этом случае гамильтониан может быть представлен в виде

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{V} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{U}, \quad (12.0.1)$$

где $\hat{H}^{(0)}$ — гамильтониан невозмущенной задачи, $\hat{V} = \lambda \hat{U}$ — оператор возмущения, содержащий малый числовой параметр $\lambda \ll 1$.

Предполагается, что уравнение

$$\hat{H}^{(0)} \left| \psi^{(0)} \right\rangle = E^{(0)} \left| \psi^{(0)} \right\rangle \text{ — стационарное УШ}$$

или

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left| \psi^{(0)} \right\rangle = \hat{H}^{(0)} \left| \psi^{(0)} \right\rangle \text{ — нестационарное УШ}$$

допускает точное решение. Методы отыскания приближенных решений уравнения Шрёдингера с гамильтонианом (12.0.1) по известным решениям невозмущенной задачи составляют предмет ТВ.

В этой главе мы рассмотрим ТВ для нахождения дискретного спектра гамильтониана \hat{H} и соответствующих ему собственных функций (СФ) (собственных векторов (СВ)) *стационарной задачи*

$$\hat{H} \left| \psi_n \right\rangle = (\hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{U}) \left| \psi_n \right\rangle = E_n \left| \psi_n \right\rangle, \quad (12.0.2)$$

т. е. стационарную ТВ, когда \hat{H} не зависит от времени t .

§1. Стационарная ТВ в случае невырожденных уровней энергии

Пусть известны точные решения стационарного невозмущенного УШ

$$\hat{H}^{(0)} \left| \psi_n^{(0)} \right\rangle = E_n^{(0)} \left| \psi_n^{(0)} \right\rangle \quad (12.1.1)$$

Требуется по этим решениям $\left| \psi_n^{(0)} \right\rangle$ и $E_n^{(0)}$ построить *приближенные решения* $\left| \psi_n \right\rangle$ и E_n уравнения (12.0.2). Допустим, что СВ и СЗ (собственные значения) уравнения (12.0.2) можно представить в виде разложения в ряд по степеням малого параметра λ (*ряды ТВ*).

$$\left| \psi_n \right\rangle = \sum_{p=0}^{\infty} \lambda^p \left| \varphi_n^{(p)} \right\rangle = \left| \varphi_n^{(0)} \right\rangle + \lambda \left| \varphi_n^{(1)} \right\rangle + \lambda^2 \left| \varphi_n^{(2)} \right\rangle + \dots = \quad (12.1.2)$$

$$= \left| \psi_n^{(0)} \right\rangle + \left| \psi_n^{(1)} \right\rangle + \left| \psi_n^{(2)} \right\rangle + \dots \quad (12.1.2')$$

$$E_n = \sum_{p=0}^{\infty} \lambda^p \varepsilon_n^{(p)} = \varepsilon_n^{(0)} + \lambda \varepsilon_n^{(1)} + \lambda^2 \varepsilon_n^{(2)} + \dots = \quad (12.1.3)$$

$$= E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots \quad (12.1.3')$$

При $\lambda \rightarrow 0$ $E_n \rightarrow \varepsilon_n^{(0)} \equiv E_n^{(0)}$, а $\left| \psi_n \right\rangle \rightarrow \left| \varphi_n^{(0)} \right\rangle \equiv \left| \psi_n^{(0)} \right\rangle$.

Такой метод, при котором СВ и СЗ представляются в виде разложения по степеням малого параметра, называется *теорией возмущений Релея-Шрёдингера*¹. Вопросы сходимости рядов здесь не поднимаются, так как рассматривается лишь формальная схема ТВ:

Подставляя (12.1.2') и (12.1.3') в уравнение Шрёдингера (12.0.2):

$$\left(\hat{H}^{(0)} + \hat{V} \right) \left(\left| \psi_n^{(0)} \right\rangle + \left| \psi_n^{(1)} \right\rangle + \dots \right) = \left(E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + \dots \right) \cdot \left(\left| \psi_n^{(0)} \right\rangle + \left| \psi_n^{(1)} \right\rangle + \dots \right)$$

получаем:

Порядок (приближение) ТВ

Уравнение:

$$0 \quad \left(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)} \right) \left| \psi_n^{(0)} \right\rangle = 0 \quad (12.1.4)$$

$$1 \quad \left(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)} \right) \left| \psi_n^{(1)} \right\rangle = \left(E_n^{(1)} - \hat{V} \right) \left| \psi_n^{(0)} \right\rangle \quad (12.1.5)$$

$$\dots \quad \dots$$

$$s \quad \left(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)} \right) \left| \psi_n^{(s)} \right\rangle = \left(E_n^{(1)} - \hat{V} \right) \left| \psi_n^{(s-1)} \right\rangle + \quad (12.1.6)$$

$$+ E_n^{(2)} \left| \psi_n^{(s-2)} \right\rangle + \dots + E_n^{(s)} \left| \psi_n^{(0)} \right\rangle$$

¹ Джон Уильям Стретт, третий барон Рэлей (John William Strutt, 3rd Baron Rayleigh, 1842-1919)

Предположим, что спектр невозмущенной задачи (12.1.1) - дискретный и невырожденный, т. е. $E_n^{(0)} \rightarrow |\psi_n^{(0)}\rangle$. Кроме того, считаем, что набор $\left\{|\psi_n^{(0)}\rangle\right\}$ образует полную ортонормированную систему векторов, т. е. $\langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle = \delta_{mn}$. Таким образом, переходим к представлению, где $\hat{H}^{(0)}$ имеет диагональный вид. Базисом в таком представлении являются СВ невозмущенного гамильтониана $\hat{H}^{(0)}$. При этом искомым вектор состояния $|\psi_n\rangle$ можно разложить по полной системе ортонормированных $\left\{|\psi_m^{(0)}\rangle\right\}$

$$|\psi_n\rangle = \sum_m c_{nm} |\psi_m^{(0)}\rangle,$$

причем $c_{nm} = c_{nm}^{(0)} + c_{nm}^{(1)} + \dots$, где $c_{nm}^{(1)}$ - того же порядка малости, что и возмущение \hat{V} .

1.1 Первое приближение теории стационарных возмущений

Определим поправки к n -ому СЗ и СВ, соответственно чему полагаем $\boxed{c_{nm}^{(0)} = \delta_{mn}}$, т. е. $c_{nn}^{(0)} = 1$, $c_{nm}^{(0)} = 0$, если $m \neq n$. Умножим уравнение (12.1.5) на $\langle\psi_n^{(0)}|$:

$$\langle\psi_n^{(0)}|\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle = \langle\psi_n^{(0)}|E_n^{(1)} - \hat{V}|\psi_n^{(0)}\rangle, \text{ т. е.}$$

$$\langle\psi_n^{(0)}|\underbrace{E_n^{(0)} - E_n^{(0)}}_{=0}|\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(1)} - \langle\psi_n^{(0)}|\hat{V}|\psi_n^{(0)}\rangle$$

Отсюда поправка первого порядка к уровням энергии

$$\boxed{E_n^{(1)} = \langle\psi_n^{(0)}|\hat{V}|\psi_n^{(0)}\rangle \equiv \langle n|\hat{V}|n\rangle \equiv V_{nn}}$$

есть среднее значение возмущения в состоянии $|\psi_n^{(0)}\rangle$.

Определение высших поправок к энергии требует вычисления поправок к вектору состояния, поэтому далее получим

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_m c_{nm}^{(1)} |\psi_m^{(0)}\rangle \equiv \underbrace{\sum_m |\psi_m^{(0)}\rangle \langle\psi_m^{(0)}|}_{=1} |\psi_n^{(1)}\rangle \quad (12.1.7)$$

Подставим (12.1.7) в (12.1.5):

$$\sum_m c_{nm}^{(1)} \left(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)} \right) |\psi_m^{(0)}\rangle = \left(E_n^{(1)} - \hat{V} \right) |\psi_n^{(0)}\rangle$$

Умножим только что полученное уравнение на $\langle \psi_k^{(0)} |$:

$$\sum_m c_{nm}^{(1)} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \psi_k^{(0)} | \psi_m^{(0)} \rangle = E_n^{(1)} \langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle - V_{kn}$$

или

$$\begin{aligned} \sum_m c_{nm}^{(1)} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \delta_{km} &= E_n^{(1)} \delta_{kn} - V_{kn} \\ c_{nk}^{(1)} (E_k^{(0)} - E_n^{(0)}) &= E_n^{(1)} \delta_{kn} - V_{kn} \end{aligned} \quad (12.1.8)$$

Если $k \neq n$, то из (12.1.8) следует

$$c_{nk}^{(1)} = \frac{V_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (12.1.9)$$

Если $k = n$, то уравнение (12.1.8) удовлетворяется тождественно и коэффициент $c_{nn}^{(1)}$ остается произвольным. Его нужно выбрать так, чтобы вектор состояния $|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + |\psi_n^{(1)}\rangle$ в своей нормировке отличался от 1 лишь на величину второго порядка малости. Для этого надо положить $c_{nn}^{(1)} = 0$ (см. правую часть (12.1.7), где $c_{nm}^{(1)} = \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle$).

Тогда вектор

$$\boxed{|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{V_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |\psi_k^{(0)}\rangle} \quad (12.1.10)$$

будет ортогонален к $|\psi_n^{(0)}\rangle$, а нормировочный интеграл $\langle \psi_n | \psi_n \rangle = \underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle}_{=1} + \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle$ будет отличен от единицы во втором порядке малости.

1.2 Энергетическая поправка второго приближения теории стационарных возмущений

Умножим (12.1.6) на $\langle \psi_n^{(0)} |$:

$$\begin{aligned} \underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \widehat{H}^{(0)} - E_n^{(0)} | \psi_n^{(s)} \rangle}_{\langle \psi_n^{(0)} | E_n^{(0)} - E_n^{(0)} | \psi_n^{(s)} \rangle} &= E_n^{(1)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(s-1)} \rangle - \langle \psi_n^{(0)} | \widehat{V} | \psi_n^{(s-1)} \rangle + \\ &+ E_n^{(2)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(s-2)} \rangle + \dots + E_n^{(s)} \\ &\langle \psi_n^{(0)} | E_n^{(0)} - E_n^{(0)} | \psi_n^{(s)} \rangle = 0 \end{aligned}$$

Отсюда следует рекуррентная формула для $E_n^{(s)}$:

$$E_n^{(s)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(s-1)} \rangle - \sum_{t=1}^{s-1} E_n^{(t)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(s-t)} \rangle$$

При $s = 1$ получаем уже известную формулу для энергетической поправки 1-го порядка.

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle, \quad c_{nn}^{(1)} = 0$$

при $s = 2$:

$$E_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(1)} \rangle - E_n^{(1)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle \quad (12.1.11)$$

Подставляя (12.1.10) в (12.1.11), имеем:

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{V_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_k^{(0)} \rangle}_{V_{nk}}$$

В силу эрмитовости гамильтониана и оператора \hat{V} : $V_{kn} = V_{nk}^*$, поэтому

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|V_{nk}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \equiv \sum_{k \neq n} \frac{|\langle n | \hat{V} | k \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (12.1.12)$$

Как наличие одних уровней влияет на энергетическое положение других?

- | | |
|---|---|
| \uparrow
$E_n^{(0)}$

$k \ (n)$
$n \ (k)$

\cdot
\cdot

$n = 1$
$n = 0$ | <ol style="list-style-type: none"> 1. Если k-ый уровень выше, чем n-ый, то $E_k^{(0)} > E_n^{(0)} \rightarrow E_n^{(0)} - E_k^{(0)} < 0$, т. е. $E_n^{(2)} < 0$. Во втором приближении ТВ верхний уровень «углубляет» нижний. 2. Если k-ый уровень ниже, чем n-ый, то $E_n^{(0)} > E_k^{(0)} \rightarrow E_n^{(0)} - E_k^{(0)} > 0$, т. е. $E_n^{(2)} > 0$. Во втором приближении ТВ нижний уровень «выталкивает» верхний. · Таким образом, как принято говорить, во втором приближении ТВ соседние уровни энергии взаимно «отталкиваются». 3. Если $E_n^{(0)} = E_0^{(0)}$ — основное состояние, то энергетическая поправка 2-го порядка к основному состоянию всегда отрицательна ($E_n^{(2)} < 0$, так как все члены в сумме (12.1.12) отрицательны). Иными словами, во втором приближении ТВ основной уровень энергии «опускается» вниз. |
|---|---|

1.3 Критерий применимости стационарной ТВ

Очевидно, что в формуле $|\psi_n\rangle = \sum_k c_{nk} |\psi_k^{(0)}\rangle$, где $c_{nk} = c_{nk}^{(0)} + c_{nk}^{(1)} + \dots$, должно быть $|c_{nk}^{(1)}| \ll |c_{nk}^{(0)}| = 1$ или (см. (12.1.9))

$$|V_{kn}| \ll |E_n^{(0)} - E_k^{(0)}| \quad (12.1.13)$$

т. е. недиагональные матричные элементы оператора возмущения по модулю должны быть малы по сравнению с абсолютной величиной разности соответствующих энергий невозмущенных уровней.

Будем называть это условие *необходимым условием применимости стационарной ТВ*. Этот критерий (12.1.13) не работает для близких, а также вырожденных уровней энергии.

§2. Стационарное возмущение вырожденных уровней дискретного спектра. Секулярное уравнение

Пусть уровень $E_n^{(0)}$ вырожден с кратностью k , т. е. ему соответствует ортонормированный набор СВ $\{|\psi_{n\beta}^{(0)}\rangle\}$, где $\beta = 1 \div k$. Обратимся к уравнению (12.1.4) 0-го порядка ТВ:

$$\left(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}\right) |\psi_{n\beta}^{(0)}\rangle = 0 \quad (12.2.1)$$

Отсюда следует, что набор состояний $\{|\psi_{n\beta}^{(0)}\rangle\}$ неоднозначен, так как любая линейная комбинация

$$|\psi_n^{(0)}\rangle = \sum_{\beta=1}^k c_{\beta} |\psi_{n\beta}^{(0)}\rangle$$

тоже удовлетворяет уравнению (12.2.1), т. е.

$$\left(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}\right) |\psi_n^{(0)}\rangle = 0$$

Обратимся к уравнению (12.1.5) 1-го порядка ТВ:

$$\left(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}\right) |\psi_n^{(1)}\rangle = \left(E_n^{(1)} - \hat{V}\right) |\psi_n^{(0)}\rangle$$

В дальнейшем из соображений удобства опустим индекс n , т. е.

$$|\psi^{(0)}\rangle = \sum_{\beta=1}^k c_{\beta} |\psi_{\beta}^{(0)}\rangle$$

$$\left(\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}\right) \left| \psi^{(1)} \right\rangle = \left(E^{(1)} - \hat{V}\right) \left| \psi^{(0)} \right\rangle \quad (12.2.2)$$

Умножим (12.2.2) на $\left\langle \psi_{\alpha}^{(0)} \right|$, где $\alpha \in \beta = 1 \div k$:

$$\left\langle \psi_{\alpha}^{(0)} \right| \underbrace{\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}}_{=0 \text{ из эрмитовости}} \left| \psi^{(1)} \right\rangle = \left\langle \psi_{\alpha}^{(0)} \right| E^{(1)} - \hat{V} \left| \psi^{(0)} \right\rangle,$$

т. е.

$$\sum_{\beta=1}^k c_{\beta} \left\langle \psi_{\alpha}^{(0)} \right| E^{(1)} - \hat{V} \left| \psi_{\beta}^{(0)} \right\rangle = 0$$

или

$$\sum_{\beta=1}^k \left\{ V_{\alpha\beta} - E^{(1)} \delta_{\alpha\beta} \right\} c_{\beta} = 0 \quad (12.2.3)$$

Система линейных уравнений (12.2.3) имеет нетривиальные решения относительно коэффициентов c_{β} , если

$$\det \| V_{\alpha\beta} - E^{(1)} \delta_{\alpha\beta} \| = 0 \quad (12.2.4)$$

Заметим, что комплексных корней у секулярного уравнения (12.2.4) нет в силу эрмитовости оператора возмущения \hat{V} (см. теорему в конце § 2 гл. 3, а также § 1 гл. 6). *Секулярное* или *вековое уравнение* (12.2.4) имеет k действительных корней, которые и представляют искомые поправки 1-го приближения к энергии уровня E_n , т. е. k -кратному СЗ $E_n^{(0)}$ отвечают уровни энергии $E_n^{(0)} + E_{n\mu}^{(1)}$, $\mu = 1 \div k$. Если все $E_{n\mu}^{(1)}$ различны, то возмущение полностью снимает вырождение. Если некоторые из $E_{n\mu}^{(1)}$ совпадают, то говорят о частичном снятии вырождения.

2.1 Правильные волновые функции нулевого приближения

Нумеруя корни секулярного уравнения $E_{n\mu}^{(1)}$ и подставляя их в (12.2.3), найдем конкретные значения коэффициентов $c_{\mu\beta}$ (β напоминает нам о том, что этих коэффициентов k штук для каждого СЗ $E_{n\mu}^{(1)}$). Тогда СВ в нулевом приближении примут вид

$$\left| \tilde{\psi}_{n\mu}^{(0)} \right\rangle = \sum_{\beta=1}^k c_{\mu\beta} \left| \psi_{n\beta}^{(0)} \right\rangle, \mu = 1 \div k$$

Векторы $\left| \tilde{\psi}_{n\mu}^{(0)} \right\rangle$ за счет дополнительных ограничений на коэффициенты $c_{\mu\beta}$ можно сделать ортонормированными ($\langle \psi_{n\nu}^{(0)} | \psi_{n\mu}^{(0)} \rangle = \delta_{\nu\mu}$) и тогда соответствующие таким состояниям волновые функции называются *правильными волновыми функциями нулевого приближения*. Они означают переход

к новому базису, в котором матрица оператора возмущения \hat{V} в блоке, связанном с вырождением, имеет диагональный вид. В старом базисе $\left\{ \left| \psi_{n\beta}^{(0)} \right\rangle \right\}$ диагонализуется только гамильтониан $\hat{H}^{(0)}$ невозмущенной задачи.

Упражнение 1. Доказать, что в базисе правильных волновых функций нулевого приближения вырожденная часть матрицы оператора возмущения \hat{V} имеет диагональный вид.

Диагональный вид вырожденной части матрицы оператора возмущения \hat{V} в базисе правильных волновых функций нулевого приближения следует из самой процедуры отыскания корней $E_{n\mu}^{(1)}$ векового уравнения (12.2.3). По своей сути такая процедура означает диагонализацию этой части матрицы оператора возмущения \hat{V} или отыскания его собственных значений в виде $E_{n\mu}^{(1)}$, которым в дальнейшем ставятся в соответствие СВ в виде $\left| \tilde{\psi}_{n\mu}^{(0)} \right\rangle$.

Происхождение названия. Если бы эти функции знать заранее (например, угадать), то можно было бы сосчитать положение уровней энергии возмущенной задачи по невырожденной ТВ, ибо недиагональные элементы в новом базисе $\equiv 0$.

§3. Квазивырождение, случай двух близких уровней энергии

Рассмотрим специально случай, когда два уровня энергии оказались близки, так что ТВ для невырожденного спектра неприменима (см. (12.1.13) — критерий применимости стационарной ТВ в случае невырожденного спектра). Однако тем не менее спектр гамильтониана $\hat{H}^{(0)}$ невырожден: случай двух близких уровней (*квазивырождение*).

Без учета малых взаимодействий

$$\begin{cases} \hat{H}^{(0)} \left| \psi_1^{(0)} \right\rangle = E_1^{(0)} \left| \psi_1^{(0)} \right\rangle \\ \hat{H}^{(0)} \left| \psi_2^{(0)} \right\rangle = E_2^{(0)} \left| \psi_2^{(0)} \right\rangle \end{cases} \quad (12.3.1)$$

где $\Delta = E_2^{(0)} - E_1^{(0)} > 0$ (расстояние между невозмущенными уровнями). При учете оператора возмущения \hat{V} решение уравнения

$$\hat{H} |\psi\rangle = \left(\hat{H}^{(0)} + \hat{V} \right) |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (12.3.2)$$

следует искать по аналогии со случаем вырожденного спектра в виде линейной комбинации

$$|\psi\rangle = c_1 \left| \psi_1^{(0)} \right\rangle + c_2 \left| \psi_2^{(0)} \right\rangle \quad (12.3.3)$$

Подставляя (12.3.3) в (12.3.2), получим:

$$\left(\hat{H}^{(0)} + \hat{V}\right) \left(c_1 \left|\psi_1^{(0)}\right\rangle + c_2 \left|\psi_2^{(0)}\right\rangle\right) = E \left(c_1 \left|\psi_1^{(0)}\right\rangle + c_2 \left|\psi_2^{(0)}\right\rangle\right)$$

Умножая получившееся уравнение последовательно на $\left\langle\psi_1^{(0)}\right|$ и $\left\langle\psi_2^{(0)}\right|$, получаем систему двух уравнений для нахождения уровней энергии и коэффициентов c_1, c_2 в линейной комбинации (12.3.3)

$$\begin{pmatrix} E_1^{(0)} + V_{11} - E & V_{12} \\ V_{21} & E_2^{(0)} + V_{22} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

условием разрешимости которой является секулярное уравнение

$$\det \begin{vmatrix} E_1^{(0)} + V_{11} - E & V_{12} \\ \underbrace{V_{21}}_{=V_{12}^*} & E_2^{(0)} + V_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (12.3.4)$$

Раскрывая (12.3.4) имеем:

$$E^2 - \left(E_2^{(0)} + E_1^{(0)} + V_{22} + V_{11}\right) E + \left(E_1^{(0)} + V_{11}\right) \left(E_2^{(0)} + V_{22}\right) - |V_{12}|^2 = 0$$

(В силу эрмитовости оператора \hat{V} : $V_{21} = V_{12}^*$, поэтому $V_{21} V_{12} = V_{12}^* V_{12} = |V_{12}|^2$). Тогда

$$\begin{aligned} E_{2,1} &= \frac{E_2^{(0)} + E_1^{(0)} + V_{22} + V_{11}}{2} \pm \\ &\pm \left\{ \frac{1}{4} \left[(E_1^{(0)} + V_{11}) + (E_2^{(0)} + V_{22}) \right]^2 - (E_1^{(0)} + V_{11})(E_2^{(0)} + V_{22}) + |V_{21}|^2 \right\}^{1/2} = \\ &= \frac{1}{2} (E_2^{(0)} + E_1^{(0)} + V_{22} + V_{11}) \pm \frac{1}{2} \sqrt{\underbrace{(E_2^{(0)} - E_1^{(0)})^2}_{=\Delta} + V_{22} - V_{11})^2 + 4|V_{12}|^2} \end{aligned}$$

Если $V_{11} = V_{22} = 0$ (что, например, имеет место в случае нечётной функции V (водородоподобный атом в однородном электрическом поле: $V = e\mathcal{E}z$)), то

$$E_{2,1} = \frac{E_2^{(0)} + E_1^{(0)}}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\Delta^2 + 4|V_{12}|^2} \rightarrow \Delta E = E_2 - E_1 = \sqrt{\Delta^2 + 4|V_{12}|^2} > \Delta$$

Отсюда следует, что $\Delta E = E_2 - E_1 = \sqrt{\Delta^2 + 4|V_{12}|^2} > \Delta$, т. е. под действием возмущения близкие уровни энергии «расталкиваются».

Из рис. 12.1 видно, что если $V_{12} \neq 0$, то уровни энергии нигде не пересекаются и минимальное расстояние между ними $2|V_{12}|$ (точка квазипересечения соответствует точному резонансу уровней в отсутствие возмущения).

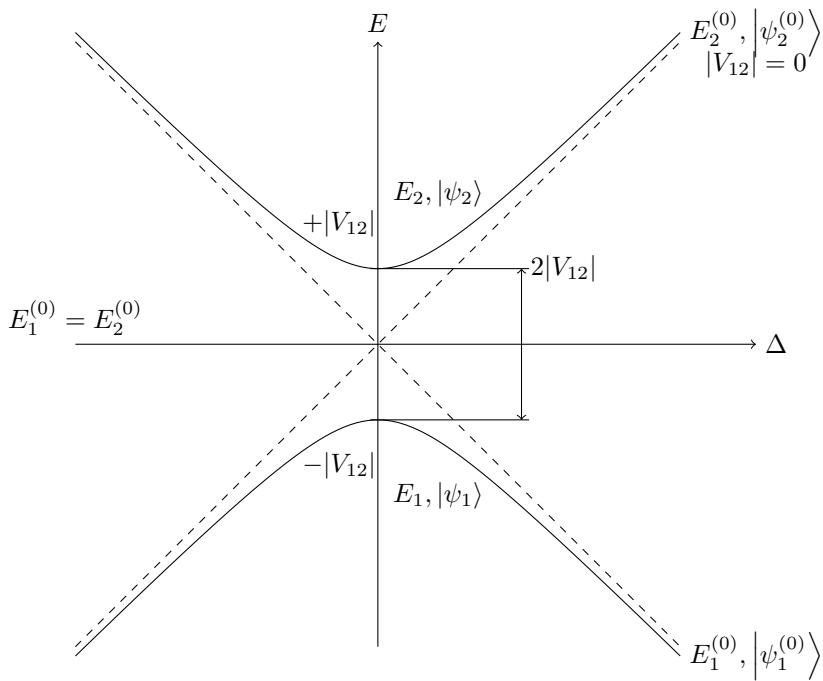


Рис. 12.1: ТВ в случае двух близких по энергии уровней

Глава 13

Нестационарная теория возмущений

§1. Нестационарное возмущение дискретного спектра. Переходы под влиянием возмущения, действующего в течение конечного времени

Рассматривается общая задача теории возмущений, когда гамильтониан физической системы можно записать в виде

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{V}(t),$$

где $\hat{V}(t)$ в известном выше смысле мало. Теперь мы считаем, что возмущение зависит от времени. Зависимость гамильтониана от времени характерна для незамкнутых систем, т. е. там, где действуют внешние силы. Например, взаимодействие квантовой системы с электромагнитной волной.

Считаем, что возмущение действует в течение некоторого конечного промежутка времени T :

$$\hat{V}(t) = \begin{cases} \hat{w}(t), & 0 < t < T \\ 0, & t \leq 0, t \geq T \end{cases}$$

Строго говоря, у такой системы нет стационарных состояний, и говорить о поправках к собственным значениям энергии в этом случае нельзя. Но если есть малый параметр (как в главе XII, он полагается включенным в \hat{V}), то можно применить идеологию метода ТВ для приближенного вычисления волновых функций.

Пусть при $\hat{V}(t) = 0$ ($t \leq 0$) у системы существуют стационарные состояния с дискретным спектром, т. е.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left| \psi_n^{(0)}(t) \right\rangle = \hat{H}^{(0)} \left| \psi_n^{(0)}(t) \right\rangle$$

$$\left| \psi_n^{(0)}(t) \right\rangle = e^{-i \frac{E_n^{(0)}}{\hbar} t} \left| \psi_n^{(0)} \right\rangle,$$

где $\hat{H}^{(0)} \left| \psi_n^{(0)} \right\rangle = E_n^{(0)} \left| \psi_n^{(0)} \right\rangle$ (см. § 4 гл. 1). Обозначим $\hbar\omega_n = E_n^{(0)}$. Тогда общее решение невозмущенного уравнения может быть записано в виде

$$\left| \psi^{(0)}(t) \right\rangle = \sum_k c_k \left| \psi_k^{(0)}(t) \right\rangle = \sum_k c_k e^{-i\omega_k t} \left| \psi_k^{(0)} \right\rangle,$$

где, как обычно, c_k — коэффициенты разложения в линейную суперпозицию, квадраты модулей которых — вероятности обнаружить систему в стационарном состоянии « k ».

1.1 Метод вариации постоянных

Учтем теперь наличие $\hat{V}(t)$, считая, что $c_k \equiv c_k(t)$. Поскольку $w_k(t) \equiv |c_k(t)|^2$, то вероятность обнаружить систему в состоянии « k » становится функцией времени, и можно описать переходы из одного состояния в другое. Итак, будем искать решение возмущенного уравнения

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = (\hat{H}^{(0)} + \hat{V}(t)) |\psi(t)\rangle \quad (13.1.1)$$

в виде суммы

$$|\psi(t)\rangle = \sum_k c_k(t) \left| \psi_k^{(0)}(t) \right\rangle \quad (13.1.2)$$

Подставим разложение (13.1.2) в уравнение (13.1.1):

$$i\hbar \sum_k \left(\dot{c}_k \left| \psi_k^{(0)}(t) \right\rangle + c_k \frac{\partial}{\partial t} \left| \psi_k^{(0)}(t) \right\rangle \right) = \sum_k c_k \left(\hat{H}^{(0)} \left| \psi_k^{(0)}(t) \right\rangle + \hat{V} \left| \psi_k^{(0)}(t) \right\rangle \right)$$

Помня, что $\left| \psi_k^{(0)}(t) \right\rangle$ удовлетворяют невозмущенному уравнению, получим

$$i\hbar \sum_k \dot{c}_k \left| \psi_k^{(0)}(t) \right\rangle = \sum_k c_k \hat{V}(t) \left| \psi_k^{(0)}(t) \right\rangle \quad (13.1.3)$$

Проектируем (13.1.3) на $\left\langle \psi_m^{(0)}(t) \right|$ и с учетом ортонормировки $\langle \psi_m^{(0)}(t) | \psi_k^{(0)}(t) \rangle = \delta_{mk}$ имеем:

$$\boxed{i\hbar \dot{c}_m = \sum_k c_k(t) V_{mk}(t) e^{i\omega_{mk} t}}, \quad (13.1.4)$$

где $\omega_{mk} = \frac{(E_m^{(0)} - E_k^{(0)})}{\hbar}$, $V_{mk} = \langle \psi_m^{(0)} | \hat{V}(t) | \psi_k^{(0)} \rangle$ — при зависящем явно от времени \hat{V} величины V_{mk} тоже являются функциями времени. Отметим, что нами получено точное соотношение. Для решения этого дифференциального уравнения в общем случае необходима аппроксимация.

1.2 Приближение или метод Дирака (1927 г.)

Считается, что $c_k(t)$ можно представить в виде убывающего по величине возмущения ряда функций времени:

$$c_k(t) = c_k^{(0)}(t) + c_k^{(1)}(t) + \dots$$

Предположим, что возмущение было включено в момент времени $t = 0$. До этого было $\hat{H} \equiv \hat{H}^{(0)}$, и система достоверно находилась в состоянии с $E = E_n^{(0)}$, т. е.

$$c_k(0) = c_k^{(0)}(0) = c_k^{(0)} = \delta_{kn}$$

или $c_n^{(0)} = 1$, $c_k^{(0)} = 0$ при $k \neq n$ (в нулевом приближении зависимости от времени нет). Тем самым мы поставили начальное условие. Дальнейшее решение приводит к цепочке уравнений в каждом порядке s для $c_m^{(s)}(t)$. Подставляя ряд для $c_k(t)$ в уравнение (13.1.4):

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \cancel{c_{nm}^{(0)}} + c_{nm}^{(1)}(t) + \dots \right\} = \sum_k V_{mk} e^{i\omega_{mk}t} \cdot \left\{ \underbrace{c_{nk}^{(0)}}_{\delta_{nk}} + \underbrace{c_{nk}^{(1)}}_{\text{2й порядок малости}} + \dots \right\}$$

К каждой из невозмущенных функций вычисляется поправка.

В первом порядке теории возмущений получаем:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_{nm}^{(1)} = V_{mn}(t) e^{i\omega_{mn}t} \quad (13.1.5)$$

или, что то же самое,

$$c_{nm}^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' V_{mn}(t') e^{i\omega_{mn}t'}, \quad (0 < t < T)$$

Найденная нами $c_{nm}^{(1)}$ есть поправка 1-го порядка к n -ому стационарному состоянию (в нем система находилась до включения возмущения). Дальнейшие вычисления приведут к поправкам высших порядков ТВ. Мы ограничимся первым порядком.

§2. Вероятность перехода

Какой смысл имеет функция $c_{nm}^{(1)}(t)$? Общее решение имеет вид:

$$|\psi_n(t)\rangle = \sum_m c_{nm}(t) e^{-i\omega_m t} |\psi_m^{(0)}\rangle$$

и про него известно, что

а) при $t \leq 0$: $c_{nm} = c_{nm}^{(0)} = \delta_{nm}$, т. е. система достоверно находилась в состоянии с $E = E_n^{(0)}$ и в сумме по m есть только одно слагаемое с $m = n$;

б) при $t > 0$: действует возмущение. В результате коэффициенты $c_{nm}(t)$ при $m \neq n$, сначала равные нулю, становятся отличными от нуля: $c_{nm}^{(1)}(t) \neq 0$. В соответствии с принципом линейной суперпозиции состояний

$\left| c_{nm}^{(1)}(t) \right|^2 = P_{nm}(t)$ есть вероятность обнаружить систему в момент времени t в состоянии « m », если в начальный момент времени она была в состоянии « n » дискретного спектра невозмущенной задачи. Таким образом, в результате действия возмущения может произойти квантовый переход из одного стационарного состояния в другое.

Введем терминологию: $P_{nm}(t)$ — вероятность этого квантового перехода из состояния « n » в состояние « m » за время t .

Ранее предполагалось, что возмущение действовало в течение некоторого конечного промежутка времени T (от $t = 0$ до $t = T$ (или t)). Строго говоря, все это время система была нестационарной. Только после снятия возмущения система перейдет с той или иной вероятностью к одному из стационарных состояний. При условии малости \hat{V} и T говорят о дискретных переходах между стационарными состояниями. Следовательно,

$$P_{nm}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt' V_{mn}(t') e^{i\omega_{mn}t'} \right|^2, \quad 0 < t < T$$

При $-\infty < t < \infty$

$$P_{nm} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{-\infty}^{\infty} dt' V_{mn}(t') e^{i\omega_{mn}t'} \right|^2 = \boxed{\frac{(2\pi)^2}{\hbar^2} |V_{mn}(\omega_{mn})|^2} = P_{nm},$$

где $V_{mn}(\omega_{mn}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt' V_{mn}(t') e^{i\omega_{mn}t'}$ — компонента Фурье матричного элемента $V_{mn}(t)$ оператора возмущения $\hat{V}(t)$, действующего в течение конечного промежутка времени.

§3. Адиабатические и внезапные возмущения

Здесь речь пойдет о промежутках времени, непосредственно примыкающих к моментам включения и выключения возмущения (см. [рис. 13.1](#)).

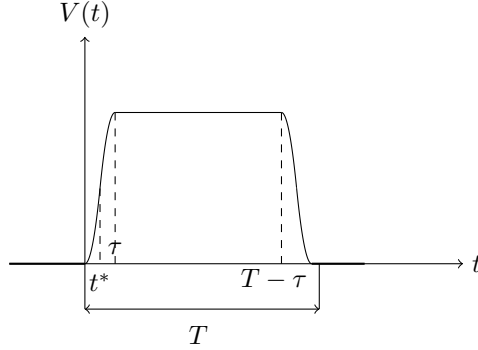


Рис. 13.1: Изменения возмущения во времени. T - длительность возмущения, τ - время включения, t^* - точка перегиба.

3.1 Адиабатическое изменение возмущения

Преобразуем интеграл:

$$\frac{1}{i\hbar} \int_0^T dt' V_{mn}(t') e^{i\omega_{mn}t'} = - \frac{V_{mn}(t') e^{i\omega_{mn}t'}}{\hbar\omega_{mn}} \Big|_0^T + \int_0^T dt' \frac{dV_{mn}(t')}{dt'} \frac{e^{i\omega_{mn}t'}}{\hbar\omega_{mn}}$$

Учитывая, что $V_{mn}(0) = V_{mn}(T) = 0$, получим:

$$P_{nm}(T) = \frac{1}{(\hbar\omega_{mn})^2} \left| \int_0^T dt' \frac{dV_{mn}(t')}{dt'} e^{i\omega_{mn}t'} \right|^2 \quad (13.3.1)$$

Определение 1. Матричный элемент оператора возмущения $V_{mn}(t')$ изменяется адиабатически (медленно), если за характерное время переходов в квантовой системе $T_{mn} = \frac{2\pi}{\omega_{mn}}$ изменение V_{mn} мало по сравнению с самой величиной $|V_{mn}(t')|$, т. е.

$$\Delta V_{mn} \simeq T_{mn} \left| \frac{dV_{mn}}{dt'} \right| \ll |V_{mn}| \quad (13.3.2)$$

Если τ — характерное время включения (или выключения) возмущения, то

$$\Delta V_{mn} \sim T_{mn} \frac{|V_{mn}|}{\tau} \ll |V_{mn}|$$

или

$$\boxed{\frac{T_{mn}}{\tau} \ll 1}$$

— условие *адиабатичности* (медленности) изменения матричного элемента V_{mn} . При этом множитель $\frac{dV_{mn}}{dt'}$ в (13.3.1) мало меняется по сравнению с экспонентой $e^{i\omega_{mn}t'}$, и его можно (в некоторой точке $t' = t^*$, см. рис. 13.1) вынести за знак интеграла, который затем легко берется:

$$P_{nm}(T) = \left| \frac{d}{dt'} V_{mn}(t') \right|_{t'=t^*}^2 \left(\frac{2}{\hbar\omega_{mn}^2} \right)^2 \sin^2 \left(\frac{\omega_{mn}T}{2} \right)$$

С другой стороны, $|\Delta V_{mn}| \ll \hbar\omega_{mn}$, поэтому неравенство (13.3.2) можно переписать в виде

$$\frac{1}{\omega_{mn}} \left| \frac{dV_{mn}}{dt'} \right|_{t'=t^*} \ll \hbar\omega_{mn} \quad (13.3.3)$$

С учетом условия (13.3.3) получаем: $\boxed{P_{nm}(T) \ll 1}$, т. е. при медленном (адиабатическом) включении или выключении возмущения квантовая система, находившаяся первоначально в невырожденном состоянии с $E_n^{(0)}$, будет в первом приближении теории возмущений оставаться в нем же.

3.2 Внезапное включение возмущения

В этом случае возмущение практически мгновенно изменяется от 0 до \hat{V} за время $\tau \ll T_{mn} \sim 1/\omega_{mn}$. Тогда на протяжении указанного промежутка времени $\omega_{mn}\tau \ll 1$ в подынтегральном выражении (13.3.1) множитель $e^{i\omega_{mn}t'}$ мало меняется по сравнению с $\frac{dV_{mn}}{dt'}$ и может быть вынесен за знак интеграла. Оставшийся сомножитель $\sim \delta(t')$. В результате интегрирования имеем:

$$\boxed{P_{mn} \simeq \frac{|V_{mn}|^2}{\hbar^2\omega_{mn}^2}} \quad (13.3.4)$$

Здесь $|V_{mn}|$ — максимальное значение матричного элемента возмущения в момент его включения.

Вероятности перехода при внезапных возмущениях можно найти и в тех случаях, когда возмущение не является малым. Если изменение гамильтониана: $\hat{H}^{(0)} \rightarrow \hat{H}$ происходит за время $\tau \ll \frac{1}{\omega_{mn}}$, то волновая функция системы «не успевает» измениться и остается той же $\psi_n^{(0)}$, что и до возмущения. Отвечающий ей волновой вектор $|\psi_n^{(0)}\rangle$, однако, уже не является СВ нового гамильтониана \hat{H} , но может быть разложен по полной ортонормированной

системе его СВ $\{|\psi_f\rangle\}$:

$$|\psi_n^{(0)}\rangle = \underbrace{\sum_f |\psi_f\rangle \langle \psi_f|}_{=1} |\psi_n^{(0)}\rangle$$

и, согласно общим правилам квантовой механики, вероятность перехода P_{nm} системы в новое стационарное состояние «m» задается формулой

$$P_{nm} = |\langle \psi_m | \psi_n^{(0)} \rangle|^2 \quad (13.3.5)$$

Если считать возмущение \hat{V} малым, то можно показать, что общая формула (13.3.5) переходит в формулу (13.3.4) (см. § 41 т. III Л.Л.).

§4. Переходы под влиянием постоянного во времени возмущения. «Золотое правило» Ферми

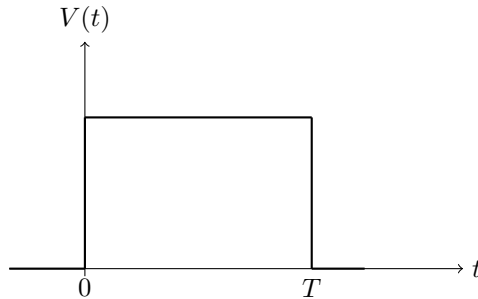


Рис. 13.2: Постоянное во времени возмущение

Если возмущение постоянно во времени на промежутке от 0 до T ($V = \text{const}$, см. рис. 13.2), то из (13.1.5) следует:

$$\begin{aligned} P_{nm} &= \left| \frac{1}{i\hbar} \int_0^T dt' V_{mn} e^{i\omega_{mn}t'} \right|^2 = \left| \frac{1}{i\hbar} V_{mn} \frac{e^{i\omega_{mn}T} - 1}{i\omega_{mn}} \right|^2 = \\ &= \frac{|V_{mn}|^2}{\hbar^2} \frac{2(1 - \cos \omega_{mn}T)}{\omega_{mn}^2} = \frac{|V_{mn}|^2}{\hbar^2} f(\omega_{mn}, T) \end{aligned}$$

Здесь $f(\omega, T) = \frac{2(1 - \cos \omega T)}{\omega^2}$ — спектральная функция (см. рис. 13.3),

которая имеет острый пик при $T \rightarrow \infty$ шириной $\sim \frac{2\pi}{T}$ вблизи $\omega = 0$. При

$T \rightarrow \infty$ присутствует одно из определений δ -функции (см. § 42 т. III Л.Л.):

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \left(\frac{f(\omega, T)}{T} \right) = 2\pi\delta(\omega)$$

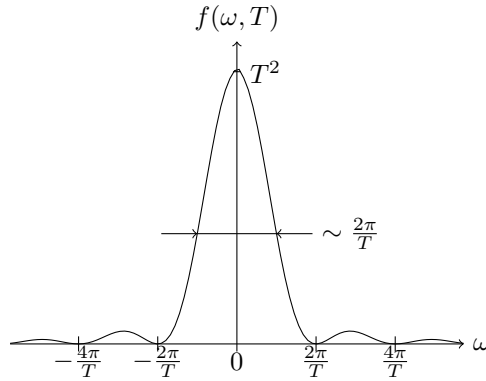


Рис. 13.3: График спектральной функции.

Тогда вероятность квантовых переходов в единицу времени есть

$$\begin{aligned} w_{nm} &= \frac{P_{nm}}{T} \Big|_{T \rightarrow \infty} = \frac{|V_{mn}|^2}{\hbar^2} \underbrace{\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{f(\omega_{mn}, T)}{T}}_{2\pi\delta(\omega_{mn})} = \\ &= \frac{|V_{mn}|^2}{\hbar^2} 2\pi\delta(\omega_{mn}) = \frac{|V_{mn}|^2}{\hbar^2} 2\pi\delta\left(\frac{E_m - E_n}{\hbar}\right) = \\ &= \boxed{\frac{|V_{mn}|^2}{\hbar} 2\pi\delta(E_m - E_n) = w_{nm}} \end{aligned} \quad (13.4.1)$$

Переход к δ -функции — идеализация, облегчающая дальнейшие вычисления (в частности, проведение в дальнейшем интегрирования по энергии конечных состояний). Из рис. 13.3 видно, что квантовые переходы в основном происходят в состояния, энергия которых отличается не более, чем на $\delta E \sim \frac{2\pi}{T}\hbar$ — с такой точностью сохраняется энергия. Связано это с соотношением неопределенностей между энергией и временем ее измерения Δt

$$\boxed{\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}} \quad (13.4.2)$$

За время Δt энергия системы не может быть измерена точнее величины ΔE , определяемой соотношением (13.4.2). В частности, если состояние

является стационарным ($\Delta t \rightarrow \infty$), то энергия микрообъекта будет точно определенной ($\Delta E \rightarrow 0$) (см. § 44 т. III Л.Л.).

В полученной формуле (13.4.1) для вероятности квантовых переходов в единицу времени квантовые числа «n» и «m» начального и конечного состояний фиксированы. Важное прикладное значение эта формула имеет в следующем случае:

1. Спектр (по крайней мере, конечных, либо начальных и конечных состояний) — непрерывный (либо квазинепрерывный).
2. Постановка физической задачи такова, что необходимо найти полную вероятность квантовых переходов в единицу времени из начального состояния «n» в континуальную группу состояний «m», обладающих почти одинаковой энергией и близкими значениями матричных элементов.

Пример 1. *Вероятность упругого рассеяния сталкивающихся частиц в элементе телесного угла $d\Omega_{\mathbf{k}}$, \mathbf{k} — волновой вектор конечного состояния (рассеянной волны (частицы)). Здесь роль возмущения играет потенциальная энергия $U(\mathbf{r})$ взаимодействия между частицами — «борновское приближение» (см. главу XIX «Теория рассеяния»).*

При такой постановке задачи требуется просуммировать вероятности переходов в единицу времени по квантовым числам «m» конечных состояний и учесть непрерывный характер спектра конечных состояний. Последнее означает переход от суммирования к интегрированию в выражении для полной вероятности:

$$W_n = \sum_m w_{nm} \rightarrow \int w_{mn} d\nu_m,$$

где $d\nu_m$ - число квантовых состояний в интервале энергий $E_m \div E_m + dE_m$: $d\nu_m = \rho(E_m)dE_m$. Множитель $\rho(E_m) = \frac{d\nu_m}{dE_m}$ — плотность конечных состояний, т. е. число конечных состояний, приходящихся на единичный интервал энергий вблизи E_m . Тогда полная вероятность переходов из начального состояния «n» в континуальную группу состояний, близких «m» есть

$$\begin{aligned} W_n &= \int w_{mn} \rho(E_m) dE_m = \left| (13.4.1) \frac{2\pi}{\hbar} \int |V_{mn}|^2 \delta(E_m - E_n) \rho(E_m) dE_m \right| \\ &= \left. \frac{2\pi}{\hbar} |V_{mn}|^2 \rho(E_m) \right|_{E_m=E_n} = W_n \end{aligned} \quad (13.4.3)$$

Формула (13.4.3) означает «золотое правило» Ферми¹ — полная вероятность квантовых переходов в единицу времени не зависит от длительности действия возмущения.

Анализируя (13.4.3), приходим к следующим выводам:

¹Энрико Ферми (Enrico Fermi, 1901-1954)

1. При квантовых переходах сохраняется энергия, что выражается δ -функцией. Поскольку $\hat{V} = \text{const}$, то и сохраняется энергия. Реализуются лишь такие переходы, которые сохраняют энергию. Энергия может только перераспределяться между отдельными частями единой системы. Энергия не изменяется, значит, она — интеграл движения, но могут изменяться другие характеристики, например, вектор импульса в борновском приближении теории рассеяния.
2. Полученная формула описывает полную вероятность квантовых переходов в единицу времени из начального состояния «n» во все состояния «m», обладающие почти одинаковой энергией и близкими значениями матричных элементов.
3. Если спектр существенно дискретный, то нельзя переходить $P_{nm} \rightarrow W_n$. Для этого нужно, чтобы $f(\omega_{mn}, T)$ была δ -функцией по сравнению с $\rho(E_m)$ (см. рис. 13.4).

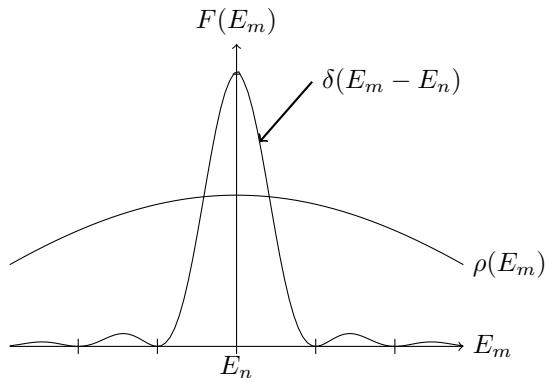


Рис. 13.4: К применимости (13.4.3).

§5. Переходы под действием периодического возмущения в дискретном и непрерывном спектрах

В силу эрмитовости \hat{V} оператор периодического во времени возмущения может быть представлен в виде

$$\hat{V}(t) = \hat{V}e^{-i\omega t} + \hat{V}^\dagger e^{i\omega t}, \quad (13.5.1)$$

где \hat{V} не зависит от времени, а $\hat{V}(t)$, как и в §4, действует на промежутке $[0, T]$. Тогда подставляя (13.5.1) в выражение (13.1.5) для коэффициентов $c_{nm}^{(1)}(t)$ общей теории, будем иметь:

$$\begin{aligned} c_{nm}^{(1)} &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^T dt \left\{ V_{mn} e^{i(\omega_{mn}-\omega)t} + \underbrace{V_{mn}^\dagger}_{V_{nm}^*} e^{i(\omega_{mn}+\omega)t} \right\} = \\ &= \frac{V_{mn} [e^{i(\omega_{mn}-\omega)T} - 1]}{i\hbar(\omega_{mn} - \omega)} + \frac{V_{mn}^\dagger [e^{i(\omega_{mn}+\omega)T} - 1]}{i\hbar(\omega_{mn} + \omega)} \end{aligned}$$

При $\omega \rightarrow \pm\omega_{mn} = \pm(E_m - E_n)/\hbar$ (резонансный случай), основной вклад в вероятность переходов вносит либо первое, либо второе слагаемое. При этом продолжая вычисления, аналогичные случаю $\hat{V} = \text{const}$ предыдущего §4, перейдем к вероятности переходов в единицу времени и получим:

$$w_{nm} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{mn}^\pm|^2 \delta(E_m - E_n \pm \hbar\omega), \quad (13.5.2)$$

где E_m - конечная энергия, E_n - начальная энергия, $V_{mn}^- \equiv V_{mn}$. Или

$$W_n = \frac{2\pi}{\hbar} \left\{ |V_{mn}^\pm|^2 \rho(E_m) \right\} \Big|_{E_m=E_n \mp \hbar\omega} \quad (13.5.3)$$

Формула (13.5.2) описывает переходы в дискретном спектре, а формула (13.5.3) — переходы в непрерывном спектре, включая случаи переходов из дискретного в непрерывный спектр. При периодическом возмущении переходы происходят, в основном, в состояния с энергиями $E_m = E_n \mp \hbar\omega$. Таким образом, приходим к следующему заключению:

1. Квантовые переходы происходят скачком, имея резонансный характер. Здесь выполняется правило Бора: $E_m - E_n = \mp \hbar\omega$ (фактически это доказательство справедливости правила частот Бора).
2. Возмущение вида $\hat{V}e^{-i\omega t}$ увеличивает энергию системы: $E_n \rightarrow E_m = E_n + \hbar\omega$ (поглощение энергии).
3. Возмущение вида $\hat{V}^\dagger e^{+i\omega t}$ уменьшает энергию системы: $E_n \rightarrow E_m = E_n - \hbar\omega$ (излучение \equiv испускание энергии).

Все это можно представить как результат действия внешних сил на систему. Например, система фотонов + квантовая система (атом, молекула) обладает постоянной общей энергией.

Глава 14

Основы релятивистской теории

Традиционная квантовая механика, базирующаяся на уравнении Шрёдингера и теории спина Паули, вызывает известное чувство неудовлетворенности теми обстоятельствами, что:

1. Теория оказывается не инвариантной относительно преобразований Лоренца¹ (или не является лоренц-ковариантной), как того требует принцип относительности. Причина в том, что основное уравнение — уравнение Шрёдингера — нерелятивистское
2. Спин в теории Паули вводится «руками», а не следует из основ теории.

Поэтому необходимо обобщение уравнения Шрёдингера на релятивистский случай и формулировка всей теории в лоренц-ковариантной форме. Именно на этом пути удастся достичь существенного прогресса в вопросе происхождения спина элементарных частиц (в частности, электрона), обосновывая *гипотезу Уленбека-Гаудсмита*² (1925 г.)

Предметом нашего дальнейшего рассмотрения будет *релятивистская квантовая механика*, в которой будет допущен ряд идеализаций:

1. Частицы считаются *точечными* (без внутренней структуры). Согласно экспериментальным данным по рассеянию, установлена точечность электрона до 10^{-18} см. Однако общеизвестно, что, например, нуклоны имеют кварковую структуру.

¹Хендрик Антон Лоренц (Hendrik Antoon Lorentz, 1853-1928)

²Джордж Юджин Уленбек (George Eugene Uhlenbeck, 1900-1988); Сэмюэл Абрахам Гаудсмит (Samuel Abraham Goudsmit, 1902-1978)

2. *Изолированность частиц.* Это понятие становится все более относительным, т. к. фундаментален факт взаимопревращений частиц при реакциях.
3. *Сохранение числа частиц.* В физике высоких энергий ($E > mc^2$) это положение теряет смысл. Здесь все более значительной становится роль процессов с изменением числа частиц и превращения частиц (рождение и аннигиляция частиц). Полное релятивистское квантовое описание таких процессов приводит к понятию квантованных полей, а соответствующая теория называется *квантовой теорией поля*.

Наше рассмотрение будет касаться предварительного этапа: мы будем считать, что число частиц постоянно (т. е. пренебрежем процессами с изменением числа частиц), а уравнение — релятивистское, т. е. пригодное для описания частиц высоких энергий ($E \geq m_e c^2 = 0.5 \text{ МэВ}$). На этом пути мы используем одночастичный подход, т. е. рассматривается релятивистская квантовая механика одной изолированной частицы.

§1. Уравнение Дирака (1928 г.) свободной релятивистской частицы

В 25 лет английский физик-теоретик построил фундамент современной квантовой физики, предложив волновое релятивистское уравнение, описывающее движение не только электронов, но и их античастиц — позитронов.

Перейдем теперь к построению релятивистского волнового уравнения, которое могло бы описывать частицы со спином $s = 1/2$, например электроны. В нерелятивистской теории электрон описывается *паулиевским* (или двухкомпонентным) спинором, т. е. волновой функцией $\psi(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}$, компоненты которой при трехмерных вращениях преобразуются как компоненты углового момента, равного $1/2$. Поэтому, если мы хотим построить релятивистское обобщение спинора Паули, то необходимо заложить в теорию возможность описания частицы многокомпонентной волновой функцией, компоненты которой преобразуются друг через друга вполне определенным образом при преобразованиях Лоренца.

Как и в нерелятивистской теории, волновую функцию Ψ в данный момент времени t можно рассматривать как функцию пространственных координат \mathbf{r} и внутренних, или спиновых, переменных s . Такая функция задает некоторый вектор состояния частицы $|\Psi(t)\rangle$ в гильбертовом пространстве состояний $\mathcal{H} = \mathcal{H}^{\text{орб}} \otimes \mathcal{H}^{\text{спин}}$ (прямое произведение пространства орбитального движения на пространство спиновой переменной):

$$\Psi(\mathbf{r}, t, s) = \Psi_s(\mathbf{r}, t) = \langle \mathbf{r}, s | \Psi(t) \rangle$$

(проекция вектора состояний $|\Psi(t)\rangle$ в некоторой точке $|\mathbf{r}, s\rangle$ спин-орбитального пространства H — см. §3 главы VI)

Определение 1. *Прямым (тензорным) произведением пространств ε_a и ε_b называется $n_a n_b$ -мерное пространство $\varepsilon_a \otimes \varepsilon_b$, базисными векторами которого являются векторы $|\alpha\mu\nu\rangle \equiv |\alpha\mu\rangle |\nu\rangle$, где $\mu = 1, 2, \dots, n_a$; $\nu = 1, 2, \dots, n_b$.*

По аналогии с теорией Паули функцию $\Psi(\mathbf{r}, t, s)$ представим в виде столбца из N компонент $\Psi_s(\mathbf{r}, t)$ (s — номер компоненты): $\Psi(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \dots \\ \Psi_N \end{pmatrix}$.

Далее предположим, что искомое уравнение можно записать в гамильтоновой форме:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H}_D \Psi(\mathbf{r}, t), \quad (14.1.1)$$

где \hat{H}_D — гамильтониан Дирака, соответствующий линейаризованной форме выражения для релятивистской энергии частицы:

$$E = \sqrt{c^2 \mathbf{p}^2 + m^2 c^4} \quad (14.1.2)$$

Линеаризация радикала необходима потому, что левая часть (14.1.1) линейна по $\frac{\partial}{\partial t}$ (уравнение первого порядка по времени), а т. к. искомое уравнение должно быть релятивистски инвариантным к преобразованиям Лоренца, то оно должно отражать равноправие пространственных и временных переменных, т. е. должно быть уравнением первого порядка и по пространственным переменным. Иными словами, гамильтониан \hat{H}_D свободной релятивистской частицы должен быть линейной функцией компонент оператора импульса

$$\hat{p}_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_i}$$

1.1 «Линеаризация корня»

Следуя Дираку, попытаемся, введя 4 матричных коэффициента $\hat{\alpha}_i$ ($i = 1, 2, 3$) и $\hat{\beta}$, представить (14.1.2) в виде:

$$E\hat{1} = \sqrt{c^2 \mathbf{p}^2 + m^2 c^4} \hat{1} = c \sum_{i=1}^3 (\hat{\alpha}_i p_i) + \hat{\beta} m c^2 \equiv c(\hat{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \mathbf{p}) + \hat{\beta} m c^2, \quad (14.1.3)$$

где $\hat{1}$ — единичная матрица размера $N \times N$. Определим, каким условиям должны удовлетворять введенные объекты $\hat{\alpha}_i$ и $\hat{\beta}$. Для этого возведем по-

следнее выражение в квадрат:

$$\begin{aligned}
 E^2 \hat{1} &= (c^2 \mathbf{p}^2 + m^2 c^4) \hat{1} = \left\{ c \sum_{i=1}^3 (\hat{\alpha}_i p_i) + \hat{\beta} m c^2 \right\} \times \left\{ c \sum_{j=1}^3 (\hat{\alpha}_j p_j) + \hat{\beta} m c^2 \right\} = \\
 &= c^2 \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 (\hat{\alpha}_i, p_i) (\hat{\alpha}_j, p_j) + m c^3 \sum_{i=1}^3 (\hat{\alpha}_i \hat{\beta} + \hat{\beta} \hat{\alpha}_i) p_i + \hat{\beta}^2 m^2 c^4 \quad (14.1.4)
 \end{aligned}$$

Первое слагаемое в правой части (14.1.4) удобно переписать в симметризованном виде:

$$c^2 \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \frac{\hat{\alpha}_i \hat{\alpha}_j + \hat{\alpha}_j \hat{\alpha}_i}{2} p_i p_j$$

Упражнение 1. Доказать это утверждение.

Равенство (14.1.4) будет выполняться, если объекты $\hat{\alpha}_i$ и $\hat{\beta}$ подчиняются следующей алгебре:

$$\begin{aligned}
 \{\hat{\alpha}_i, \hat{\alpha}_j\} &\equiv \hat{\alpha}_i \hat{\alpha}_j + \hat{\alpha}_j \hat{\alpha}_i = 2\delta_{ij} \hat{1}; \\
 \{\hat{\alpha}_i, \hat{\beta}\} &\equiv \hat{\alpha}_i \hat{\beta} + \hat{\beta} \hat{\alpha}_i = 0; \quad \hat{\beta}^2 = \hat{1} = \hat{\alpha}_i^2. \quad (14.1.5)
 \end{aligned}$$

То есть все эти объекты должны антикоммутировать, а квадрат каждого из них должен быть равен $\hat{1}$. Заметим, что $\hat{\alpha}_i$ и $\hat{\beta}$ не могут быть действительными или комплексными числами, т. к. числа коммутируют между собой, но не антикоммутируют. Если $\hat{\alpha}_i$ и $\hat{\beta}$ считать матрицами, то выше были получены матричные уравнения (14.1.5), и искомое релятивистское волновое уравнение должно быть матричным уравнением. Причем число компонент волновой функции $\Psi(\mathbf{r}, t)$ должно совпадать с размерностью матриц $\hat{\alpha}_i$ и $\hat{\beta}$.

Произведя в (14.1.3) замену классических величин на операторы: $E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$; $\mathbf{p} \rightarrow \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla$, получим уравнение Дирака в виде (14.1.1), где

$$\boxed{\hat{H}_D = c(\hat{\boldsymbol{\alpha}}, \hat{\mathbf{p}}) + \hat{\beta} m c^2} \quad (14.1.6)$$

— гамильтониан Дирака. Из вида гамильтониана и его эрмитовости следует:

$$\boxed{\hat{\alpha}_i^\dagger = \hat{\alpha}_i, \quad \hat{\beta}^\dagger = \hat{\beta}}$$

Упражнение 2. Доказать это утверждение.

Из (14.1.6) ясно, что операторы $\hat{\alpha}_i$ и $\hat{\beta}$ действуют только в пространстве спинных переменных $\mathcal{H}^{\text{спин}}$. Что собой представляет это пространство?

1.2 Матрицы Дирака и их свойства

Напомним, что любая эрмитова матрица всегда может быть диагонализирована с помощью подходящей унитарной матрицы \hat{U} ($\hat{U}\hat{U}^\dagger = \hat{U}^\dagger\hat{U} = \hat{1}$, см. §2 главы VI). То есть, например, для матрицы $\hat{\beta}$ всегда может быть подобрана такая унитарная матрица \hat{U} , что $\hat{\beta}' = \hat{U}\hat{\beta}\hat{U}^\dagger$ станет диагональной матрицей.

Из условий (14.1.5) $\hat{\alpha}_i^2 = \hat{\beta}^2 = \hat{1}$ следует, что собственными значениями матриц $\hat{\alpha}_i$ и $\hat{\beta}$ являются числа ± 1 . Это означает, что диагонализированные матрицы $\hat{\alpha}'_i$ и $\hat{\beta}'$ могут иметь на главной диагонали только числа ± 1 .

Покажем, наконец, что след искомых матриц равен нулю. Напомним, что след матрицы A ,

$$\text{sp } \hat{A} = \sum_i A_{ii}$$

есть сумма ее диагональных элементов. Если след вычисляется от произведения матриц, то матрицы под знаком следа можно переставлять, а именно:

$$\text{sp } \hat{A}\hat{B} = \sum_i \sum_j A_{ij} B_{ji} = \sum_j \sum_i B_{ji} A_{ij} = \text{sp } \hat{B}\hat{A}$$

Итак, домножая

$$\hat{\alpha}_i \hat{\beta} = -\hat{\beta} \hat{\alpha}_i$$

слева на матрицу $\hat{\beta}$, получаем:

$$\hat{\beta} \hat{\alpha}_i \hat{\beta} = -\hat{\alpha}_i$$

Следовательно:

$$\text{sp}(\hat{\alpha}_i) = -\text{sp}(\hat{\beta} \hat{\alpha}_i \hat{\beta}) = -\text{sp}(\hat{\beta} \hat{\beta} \hat{\alpha}_i) = -\text{sp}(\hat{\alpha}_i) \rightarrow \boxed{\text{sp}(\hat{\alpha}_i) = 0}$$

Аналогично $\boxed{\text{sp } \hat{\beta} = 0}$.

Заметим, что след матрицы нечувствителен к унитарным преобразованиям, т. е., например,

$$\text{sp}(\hat{\alpha}'_i) = \text{sp}(\hat{U} \hat{\alpha}_i \hat{U}^\dagger) = \text{sp}(\hat{\alpha}_i \hat{U}^\dagger \hat{U}) = \text{sp}(\hat{\alpha}_i) = 0$$

Таким образом, принимая во внимание, что на главной диагонали матриц $\hat{\alpha}'_i$ и $\hat{\beta}'$ стоят только числа ± 1 , мы приходим к выводу: матрицы $\hat{\alpha}_i$ и $\hat{\beta}$ могут иметь только четную размерность $N = 2k$.

Простейшими матрицами чётной размерности являются матрицы 2×2 . Такими матрицами являются, например, матрицы Паули (см. §3 главы VIII):

$$\hat{\sigma}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Матрицы Паули эрмитовы ($\hat{\sigma}_i^\dagger = \hat{\sigma}_i$) и удовлетворяют соотношениям, аналогичным (14.1.5):

$$\hat{\sigma}_i^2 = \hat{1}, \quad \{\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j\} = 0 \quad (i \neq j)$$

Однако матриц Паули всего три. В то же время для построения релятивистского уравнения необходимы четыре матрицы $\hat{\alpha}_1, \hat{\alpha}_2, \hat{\alpha}_3, \hat{\beta}$.

Берем матрицы 4×4 . Искомые матрицы в блочной форме (т. е. выраженные через матрицы-блоки размерности 2×2) имеют следующий вид в стандартном или дираковском представлении:

$$\hat{\alpha} = \begin{pmatrix} \hat{0} & \hat{\sigma} \\ \hat{\sigma} & \hat{0} \end{pmatrix}, \hat{\beta} = \begin{pmatrix} \hat{1} & \hat{0} \\ \hat{0} & -\hat{1} \end{pmatrix}$$

Эти четыре матрицы Дирака удовлетворяют всем упомянутым выше свойствам (эрмитовости, унитарности (квадраты матриц равны единичной матрице 4×4), бесследовости, а также соотношениям антикоммутации (14.1.5)). Размерности матриц $\hat{\alpha}_i$ и $\hat{\beta}$ определяют количество компонент волновой функции $\Psi(\mathbf{r}, t)$ — 4х компонентный спинор \equiv дираковский спинор или биспинор.

§2. Состояния с положительными и отрицательными энергиями

Уравнение Дирака для свободной релятивистской частицы

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \hat{H}_D \Psi = (c(\hat{\alpha}, \mathbf{p}) + \hat{\beta}mc^2) \Psi \quad (14.2.1)$$

имеет тот же вид, что и уравнение Шрёдингера. В (14.2.1), как и прежде, время считается параметром эволюции, а пространственные координаты — динамическими переменными.

Рассмотрим решение уравнения (14.2.1). Для стационарных состояний ($E = \text{const}$) зависимость волновой функции от времени имеет вид:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \psi(\mathbf{r}),$$

где $\psi(\mathbf{r})$ удовлетворяют стационарному уравнению — уравнению на собственные значения гамильтониана Дирака

$$\hat{H}_D \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \quad (14.2.2)$$

Операторы трех компонент импульса $\hat{\mathbf{p}}$ коммутируют с гамильтонианом $[\hat{H}_D, \hat{\mathbf{p}}] = 0$ и, значит, имеют с ним общую систему собственных функций $\psi(\mathbf{r})$:

$$\hat{\mathbf{p}} \psi(\mathbf{r}) = \mathbf{p} \psi(\mathbf{r}), \quad (14.2.3)$$

Уравнение (14.2.3) указывает, что решение (14.2.2) следует искать в виде плоских волн:

$$\psi(\mathbf{r}) = u(\mathbf{p}, E) e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r})} \quad (14.2.4)$$

где $u(\mathbf{p}, E)$ — не зависящий от координат и времени, пока неизвестный, биспинор. Таким образом,

$$\boxed{\Psi(\mathbf{r}, t) = u(\mathbf{p}, E) e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)}}$$

Подставим (14.2.4) в стационарное уравнение Дирака (14.2.2)

$$\left\{ c(\hat{\boldsymbol{\alpha}}, \mathbf{p}) + \hat{\beta} mc^2 \right\} u(\mathbf{p}, E) e^{\frac{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{\hbar}} = E \hat{1} u(\mathbf{p}, E) e^{\frac{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{\hbar}},$$

где

$$\hat{\boldsymbol{\alpha}} = \begin{pmatrix} \hat{0} & \hat{\boldsymbol{\sigma}} \\ \hat{\boldsymbol{\sigma}} & \hat{0} \end{pmatrix}, \hat{\beta} = \begin{pmatrix} \hat{1} & \hat{0} \\ \hat{0} & -\hat{1} \end{pmatrix}$$

Учитывая (14.2.3), имеем:

$$\left\{ c(\hat{\boldsymbol{\alpha}}, \mathbf{p}) + \hat{\beta} mc^2 \right\} u(\mathbf{p}, E) = E \hat{1} u(\mathbf{p}, E)$$

Перейдём к блочной форме записи:

$$\left[c \begin{pmatrix} \hat{0} & (\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \mathbf{p}) \\ (\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \mathbf{p}) & \hat{0} \end{pmatrix} + mc^2 \begin{pmatrix} \hat{1} & \hat{0} \\ \hat{0} & -\hat{1} \end{pmatrix} - E \begin{pmatrix} \hat{1} & \hat{0} \\ \hat{0} & \hat{1} \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} = 0,$$

где $u(\mathbf{p}, E) = \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix}$, $\varphi = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix}$, $\chi = \begin{pmatrix} u_3 \\ u_4 \end{pmatrix}$ — двухкомпонентные функции (спиноры).

Тогда уравнение Дирака «расщепится» на два уравнения для двухкомпонентных спиноров φ и χ :

$$c(\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \mathbf{p})\chi = (E - mc^2)\hat{1} \varphi \quad (14.2.5)$$

$$c(\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \mathbf{p})\varphi = (E + mc^2)\hat{1} \chi \quad (14.2.6)$$

или

$$\begin{pmatrix} (E - mc^2)\hat{1} & -c(\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \mathbf{p}) \\ c(\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \mathbf{p}) & -(E + mc^2)\hat{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} = 0$$

Система имеет нетривиальные решения относительно φ и χ , если

$$c^2(\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \mathbf{p})^2 - (E^2 - (mc^2)^2)\hat{1} = 0$$

Вспомним, что

$$(\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \mathbf{A})(\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \mathbf{B}) = (\mathbf{A}, \mathbf{B})\hat{1} + i(\hat{\boldsymbol{\sigma}}, [\mathbf{A}, \mathbf{B}]),$$

где \mathbf{A} и \mathbf{B} — произвольные векторы. Здесь $\mathbf{A} = \mathbf{B} = \mathbf{p}$, т. е. $(\hat{\sigma}, \mathbf{p})^2 = p^2 \hat{1}$.

Поэтому условие разрешимости системы уравнений (14.2.5), (14.2.6) принимает вид

$$c^2 p^2 = E^2 - (mc^2)^2$$

или

$$E = \pm \sqrt{c^2 p^2 + m^2 c^4} = \xi \sqrt{c^2 p^2 + m^2 c^4} = \xi E_p, \quad (14.2.7)$$

где $\xi = \pm 1$ — знак энергии. Таким образом, согласно уравнению Дирака, в квантовой релятивистской теории присутствуют состояния не только с положительным, но и с отрицательным знаком энергии. Последние нельзя отбросить, поскольку тогда мы отбросим и часть собственных функций из полного набора функций. Значит, необходимо сохранить решения с $\xi = -1$ и найти им разумную физическую интерпретацию.

Из (14.2.7) следует, что энергия дираковского электрона может принимать значения, принадлежащие двум областям значений (положительной и отрицательной). Эти области значений энергии разделены энергетической щелью шириной $2mc^2$ (см. рис. 14.1).

Рассмотрим состояния с отрицательными энергиями. Этот континуум состояний с $E < 0$ ничем не ограничен снизу, т. е. здесь отсутствует основное состояние. Но тогда получается, что все остальные состояния дираковского спинора неустойчивы, ибо возможны спонтанные радиационные переходы электрона в состояния с более низкой энергией или каскад радиационных переходов во все более низкие состояния в нижнем континууме энергий (см. рис. 14.1).

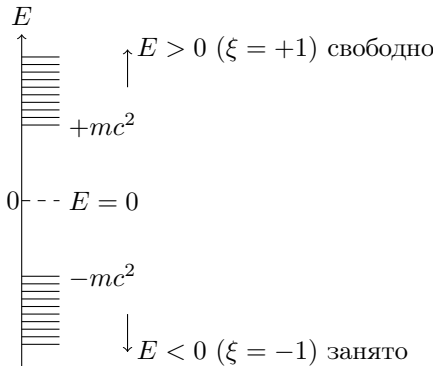


Рис. 14.1: Состояния с положительными и отрицательными энергиями.

В классической релятивистской механике такие состояния с отрицательными энергиями не рассматриваются на том основании, что в процессе движения энергия частицы может изменяться лишь непрерывно, «скачкообразные» или дискретные переходы с изменением энергии на $\Delta E \geq 2mc^2$ в

классике невозможны. Поэтому если с самого начала такие состояния исключить, то больше они в теории никогда не появятся.

В квантовой релятивистской механике дискретные переходы возможны. Эти состояния с $E < 0$ — часть полной системы состояний и их нельзя отбросить. Чтобы не было самопроизвольных переходов в нижний континуум, Дирак в 1930 г. сделал следующее предположение. Все состояния с отрицательной энергией заняты электронами в соответствии с принципом запрета Паули (глава XVI: в системе электронов в одном и том же квантовом состоянии может находиться не более одного электрона), образуя так называемое «море» Дирака или вакуумное состояние (когда все уровни с положительной энергией свободны, а с отрицательной энергией — заполнены электронами). При этом ни один добавочный электрон не может попасть в «море» дираковских электронов с $E < 0$. Система теперь устойчива. Предполагается, что это «море» совершенно не наблюдаемо экспериментально, пока частицы из «моря» не станут переходить в другие состояния. Единственно возможными являются переходы в состояния с положительной энергией (см. [рис. 14.2](#)).

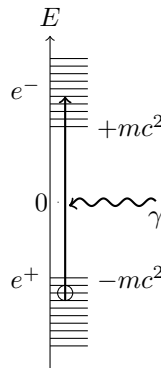


Рис. 14.2: Образование электрон-позитронной пары по действию γ -кванта.

Тогда переход электрона из состояния с отрицательной энергией $E_1 < 0$ в состояние с положительной энергией $E_2 > 0$ интерпретируется как рождение e^- , e^+ -пары: частицы (электрона) с энергией E_2 и античастицы (позитрона) с энергией $|E_1|$. Обратный переход из состояния с положительной энергией $E_2 > 0$ в состояние с отрицательной энергией $E_1 < 0$, в котором выделяется энергия $|E_1| + E_2$, интерпретируется как аннигиляция (взаимное уничтожение) частицы и античастицы (e^- , e^+ -аннигиляция с излучением γ -кванта). Вслед за предсказанием Дираком существования позитрона, Андерсон в 1932 г. обнаружил позитроны в космических лучах.

Таким образом, наличие четырех компонент волновой функции Ψ означает, что каждое состояние может иметь два знака энергии (положительный и отрицательный) и два направления спина ($m_s = \pm \frac{1}{2}$, см. §3 главы VIII).

Столбец из четырех компонент для биспинора $\Psi(\mathbf{r}, t)$ не связан с четырехмерностью пространства Минковского.

§3. Уравнение Дирака заряженной релятивистской частицы в электромагнитном поле. Уравнение Паули

Обобщим уравнение Дирака на случай наличия внешнего электромагнитного поля, описываемого 4-потенциалом

$$A^i = (\Phi, \mathbf{A})$$

Функция Гамильтона заряженной частицы во внешнем электромагнитном поле в классической релятивистской механике имеет вид:

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{P}, t) \equiv E = \sqrt{c^2 \left(\mathbf{P} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right)^2 + m^2 c^4} + e\Phi(\mathbf{r}, t),$$

где обобщенный импульс \mathbf{P} частицы связан с ее обычным импульсом \mathbf{p} формулой

$$\mathbf{P} = \mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$$

(см. § 16 т. II Л.Л.)

Предполагая, что та же «линеаризация корня», что и в пункте 1.1, справедлива и при наличии электромагнитного поля, применяя принцип соответствия между классическими величинами и операторами, получим

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \left[c(\hat{\boldsymbol{\alpha}}, (\hat{\mathbf{P}} - \frac{e}{c} \mathbf{A})) + \hat{\beta} mc^2 + e\Phi \right] \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (14.3.1)$$

— уравнение Дирака для заряженной частицы во внешнем электромагнитном поле. Здесь $\hat{\mathbf{P}} = -i\hbar \nabla$, $\hat{\mathbf{P}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \equiv \hat{\mathcal{P}}$ — оператор «удлиненного» импульса, заряд электрона $e < 0$.

Рассмотрим нерелятивистский предел уравнения Дирака (14.3.1). Считая состояние стационарным, запишем $\Psi(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \psi(\mathbf{r})$, тогда

$$\left[E - c(\hat{\boldsymbol{\alpha}}, \hat{\mathcal{P}}) - \hat{\beta} mc^2 - e\Phi \right] \psi(\mathbf{r}) = 0, \quad (14.3.2)$$

$$\text{где } \hat{\boldsymbol{\alpha}} = \begin{pmatrix} \hat{0} & \hat{\boldsymbol{\sigma}} \\ \hat{\boldsymbol{\sigma}} & \hat{0} \end{pmatrix}, \hat{\beta} = \begin{pmatrix} \hat{1} & \hat{0} \\ \hat{0} & -\hat{1} \end{pmatrix}.$$

Причем в дальнейшем будем считать $E > 0$, т. е. зафиксируем знак энергии (в нерелятивистской квантовой механике имеются только состояния с положительной энергией). Представим далее волновую функцию в виде

$\psi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \varphi(\mathbf{r}) \\ \chi(\mathbf{r}) \end{pmatrix}$, где $\varphi(\mathbf{r})$ и $\chi(\mathbf{r})$ — двухкомпонентные функции (спиноры). Тогда уравнение (14.3.2) разбивается на систему двух уравнений относительно спиноров $\varphi(\mathbf{r})$ и $\chi(\mathbf{r})$:

$$(E - mc^2 - e\Phi)\varphi(\mathbf{r}) = c(\widehat{\boldsymbol{\sigma}}, \widehat{\mathcal{P}})\chi(\mathbf{r}) \quad (14.3.3)$$

$$(E + mc^2 - e\Phi)\chi(\mathbf{r}) = c(\widehat{\boldsymbol{\sigma}}, \widehat{\mathcal{P}})\varphi(\mathbf{r})$$

Исследуем систему (14.3.3) в нерелятивистском пределе в слабых полях, т. е. $E \simeq mc^2 + \varepsilon$, где ε — полная нерелятивистская энергия и $|\varepsilon - e\Phi| \ll mc^2$, причем

$$\frac{|\varepsilon - e\Phi|}{mc^2} \sim \left(\frac{v}{c}\right)^2 \ll 1$$

В этом случае система (14.3.3) перейдет в

$$(\varepsilon - e\Phi)\varphi(\mathbf{r}) = c(\widehat{\boldsymbol{\sigma}}, \widehat{\mathcal{P}})\chi(\mathbf{r}) \quad (14.3.4)$$

$$(2mc^2 + \varepsilon - e\Phi)\chi(\mathbf{r}) = c(\widehat{\boldsymbol{\sigma}}, \widehat{\mathcal{P}})\varphi(\mathbf{r}) \quad (14.3.5)$$

Из уравнения (14.3.5) в низшем порядке нерелятивистского приближения находим:

$$\chi(\mathbf{r}) \approx \frac{(\widehat{\boldsymbol{\sigma}}, \widehat{\mathcal{P}})}{2mc} \varphi(\mathbf{r}) \quad (14.3.6)$$

Откуда видно, что в нерелятивистском приближении при $E > 0$:

$$\frac{|\chi(\mathbf{r})|}{|\varphi(\mathbf{r})|} \sim \frac{p}{mc} \sim \frac{v}{c} \ll 1$$

то есть спинор $\chi(\mathbf{r})$ имеет по отношению к $\varphi(\mathbf{r})$ порядок малости $\frac{v}{c} \ll 1$. Это позволяет при $E > 0$ говорить о двух нижних компонентах дираковского спинора, т. е. о $\chi(\mathbf{r})$, как о малых.

Подставим далее приближенное выражение (14.3.6) для $\chi(\mathbf{r})$ в уравнение (14.3.4) системы и получим с линейной точностью по $\frac{v}{c}$ уравнение для двухкомпонентного спинора $\varphi(\mathbf{r})$:

$$(\varepsilon - e\Phi)\varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{2m}(\widehat{\boldsymbol{\sigma}}, \widehat{\mathcal{P}})(\widehat{\boldsymbol{\sigma}}, \widehat{\mathcal{P}})\varphi(\mathbf{r}) \quad (14.3.7)$$

Упражнение 1. Доказать, что

$$(\widehat{\boldsymbol{\sigma}}, \widehat{\mathcal{P}})(\widehat{\boldsymbol{\sigma}}, \widehat{\mathcal{P}}) = \widehat{\mathcal{P}}^2 \hat{1} - \frac{e\hbar}{c}(\widehat{\boldsymbol{\sigma}}, \vec{\mathcal{H}}),$$

$$\text{где } \widehat{\mathcal{P}} = \hat{\mathbf{P}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}, \quad \vec{\mathcal{H}} = \text{rot}\mathbf{A}.$$

Преобразуем правую часть (14.3.7), используя это тождество. В результате получаем нерелятивистское уравнение, описывающее движение заряженной частицы по спинои 1/2 в электромагнитном поле:

$$\left[\frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{P}} - \frac{e}{c} \mathbf{A})^2 - \frac{e\hbar}{2mc} (\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \vec{\mathcal{H}}) + e\Phi \right] \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r}) \quad (14.3.8)$$

— *уравнение Паули* (1927 г.). Здесь $\varphi(\mathbf{r})$ — спинор Паули, т. е. двухкомпонентная волновая функция. Две компоненты соответствуют двум возможным проекциям спина на произвольное направление. Сравнивая это уравнение с уравнением Дирака, отметим, что уравнение Дирака имеет 4 линейно независимых решения: $\xi = +1, \Lambda = \pm 1$ — спиральность, т. е. проекция спина частицы на направление её движения (2 спиновых состояния частицы) и $\xi = -1, \Lambda = \pm 1$ (2 спиновых состояния античастицы). В нерелятивистском приближении у энергии только один знак ($\xi = +1$ — см. выше), поэтому здесь достаточно двухкомпонентной волновой функции.

Второе слагаемое в левой части (14.3.8) отражает наличие спиновых свойств у электрона: это оператор взаимодействия собственного магнитного момента частицы с внешним полем $\vec{\mathcal{H}}$:

$$-(\hat{\boldsymbol{\mu}}, \vec{\mathcal{H}}) = -\frac{e\hbar}{2mc} (\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \vec{\mathcal{H}}) = \mu_B (\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \vec{\mathcal{H}}),$$

где $\mu_B = -\frac{e\hbar}{2mc}$ — магнетон Бора ($e < 0$). Собственному магнитному моменту соответствует оператор

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \frac{e\hbar}{2mc} \hat{\boldsymbol{\sigma}} = 2 \left(\frac{e}{2mc} \right) \hat{\mathbf{s}} \quad (14.3.9)$$

Выражение (14.3.9) показывает, что для спинового (или собственного) момента в *гиромагнитном отношении* $g \left(\frac{e}{2mc} \right)$ фактор $g = 2$, т. е. гиромагнитное отношение (отношение магнитного момента частицы к угловому моменту) в 2 раза превышает аналогичную величину, связанную с орбитальным моментом.

Соответствующее предположение содержалось ещё в гипотезе Уленбека-Гаудсмита (1925 г.) и было использовано Паули при написании его (феноменологического!) уравнения (14.3.8), но оказалось, что этот результат есть простое следствие теории Дирака. В этом состоит огромное достоинство теории Дирака: уравнение Дирака уже содержит спиновые (магнитные) свойства электрона, а уравнение Паули представляет собой лишь нерелятивистский предел уравнения Дирака!

Математически переход к нерелятивистскому приближению уравнения Дирака означает пренебрежение «нижними» («малыми» $O(v/c)$) компонентами дираковской волновой функции и переход к подпространству только «больших» (или «верхних») компонент.

§4. Релятивистские поправки к уравнению Шрёдингера частицы во внешнем электромагнитном поле. Спин-орбитальное взаимодействие

В предыдущем параграфе мы преобразовали уравнение Дирака, предполагая, что оно описывает нерелятивистскую частицу. При этом мы удерживаем слагаемые первого порядка по малому параметру $v/c \ll 1$. В результате было получено уравнение Паули. Рассмотрим теперь нерелятивистский предел уравнения Дирака для заряженной частицы, движущейся в электромагнитном поле. Например, если электрон движется в поле неподвижного протона в атоме H, то $e\Phi = U(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{r}$, $\mathbf{A} = 0$ и $\vec{\mathcal{H}} = 0$. В отсутствие магнитного поля уравнение Паули (14.3.8) переходит в обычное нерелятивистское уравнение Шрёдингера.

$$\left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \right] \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r})$$

для частицы в потенциальном поле $U(\mathbf{r})$. Таким образом, согласно теории Дирака не существует поправок первого порядка по $v/c \ll 1$ к энергиям стационарных состояний атома водорода (и любой другой системы, где частица движется в электромагнитном поле).

Предположим, что такие поправки существуют во втором порядке по малому параметру v/c . Заметим, что для электрона в атоме водорода

$$\frac{v_{\text{ат}}}{c} \sim \frac{p}{mc} \sim \frac{\hbar}{mca_B} = \left| a_B = \frac{\hbar^2}{me^2} \right| = \frac{e^2}{\hbar c} = \alpha \simeq \frac{1}{137}$$

— *постоянная тонкой структуры атомных спектров* т. е. $v_{\text{ат}} \ll c$ и для описания атомных процессов нет необходимости привлекать точный гамильтониан Дирака. Достаточно найти приближённый вид уравнения по степеням разложения v/c вплоть до $(v/c)^2$, т. е. до α^2 .

Вернёмся к уравнению (14.3.5), из которого следует

$$\chi(\mathbf{r}) = \frac{c(\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \hat{\mathbf{p}})}{2mc^2 + \varepsilon - e\Phi} \varphi(\mathbf{r}) \quad (14.4.1)$$

Далее рассмотрим следующее за (14.3.6) нерелятивистское приближение

$$(2mc^2 + \varepsilon - e\Phi)^{-1} = \left\{ 2mc^2 \left(1 + \left(\frac{\varepsilon - e\Phi}{2mc^2} \right) \right) \right\}^{-1} \approx \frac{1}{2mc^2} \left(1 - \frac{\varepsilon - e\Phi}{2mc^2} \right),$$

где, как отмечалось выше, $\frac{|\varepsilon - e\Phi|}{mc^2} \sim \frac{v^2}{c^2} \ll 1$.

Тогда из (14.3.4) и (14.4.1) получаем:

$$(\varepsilon - e\Phi) \varphi(\mathbf{r}) = c(\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \hat{\mathbf{p}}) \chi(\mathbf{r}) = \left\{ \frac{(\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \hat{\mathbf{p}})}{2m} \left(1 - \frac{\varepsilon - e\Phi}{2mc^2} \right) (\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \hat{\mathbf{p}}) \right\} \varphi(\mathbf{r})$$

Так как $(\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \mathbf{p})^2 = \hat{\mathbf{p}}^2$, то

$$\left[\varepsilon - U(r) - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} \right] \varphi(\mathbf{r}) = - \underbrace{\left[(\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \hat{\mathbf{p}}) \left(\frac{\varepsilon - U(\mathbf{r})}{4m^2 c^2} \right) (\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \hat{\mathbf{p}}) \right]}_{\hat{V}_{\text{кв. рел.}} \sim (v/c)^2} \varphi(\mathbf{r}) \quad (14.4.2)$$

Левая часть уравнения (14.4.2) напоминает нерелятивистское уравнение Шрёдингера. Однако для того, чтобы перейти от (14.4.2) к уравнению Шрёдингера, необходимо учесть, что с точностью до членов порядка $(v/c)^2$ спинор $\varphi(\mathbf{r})$ уже не может служить нерелятивистской волновой функцией, т. к. он неправильно нормирован. Действительно, если биспинор $\Psi = \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix}$ уже был нормирован на единицу, то

$$1 = \int d\mathbf{r} \Psi^\dagger \Psi = \int d\mathbf{r} (\varphi^\dagger \varphi + \chi^\dagger \chi),$$

где $\varphi^\dagger = (\varphi_1^*, \varphi_2^*)$.

Поскольку сюда входит $\chi^\dagger \chi$, «малый» спинор χ достаточно взять в первом по v/c порядке, т. е. в форме (14.3.6):

$$\chi(\mathbf{r}) \simeq \frac{(\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \hat{\mathbf{p}})}{2mc} \varphi(\mathbf{r})$$

Условие нормировки принимает вид

$$\int d\mathbf{r} \left(\varphi^\dagger \varphi + \varphi^\dagger \frac{(\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \hat{\mathbf{p}})^\dagger}{2mc} \frac{(\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \hat{\mathbf{p}})}{2mc} \varphi \right) = 1$$

или с учетом эрмитовости оператора $(\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \hat{\mathbf{p}})$ и $(\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \hat{\mathbf{p}})^2 = \hat{\mathbf{p}}^2$

$$\int d\mathbf{r} \varphi^\dagger \left(\hat{1} + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{4m^2 c^2} \right) \varphi = 1$$

Как видим, в рассматриваемом приближении

$$\langle \varphi | \varphi \rangle \neq 1$$

В то же время

$$\left\langle \varphi \left| \hat{1} + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{4m^2 c^2} \right| \varphi \right\rangle = 1,$$

т. е. с точностью до слагаемых второго порядка по v/c имеем:

$$\left\langle \varphi \left| \left(\hat{1} + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m^2c^2} \right)^2 \right| \varphi \right\rangle = 1$$

или

$$\left\langle \left(\hat{1} + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m^2c^2} \right) \varphi \left| \left(\hat{1} + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m^2c^2} \right) \varphi \right\rangle = 1$$

Таким образом, естественно ввести двухкомпонентную волновую функцию (спинор Паули):

$$\psi_{\Pi} = \left(\hat{1} + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m^2c^2} \right) \varphi,$$

нормированную на единицу

$$\langle \psi_{\Pi} | \psi_{\Pi} \rangle = 1$$

С точностью до слагаемых второго порядка малости по v/c спинор φ выражается через спинор Паули следующим образом:

$$\varphi = \left(\hat{1} + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m^2c^2} \right)^{-1} \psi_{\Pi} \simeq \left(\hat{1} - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m^2c^2} \right) \psi_{\Pi} \quad (14.4.3)$$

Выведем уравнение, определяющее спинор Паули ψ_{Π} . Для преобразования правой части (14.4.2) воспользуемся результатом следующего упражнения:

Упражнение 1. *Используя соотношение*

$$[\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\mathbf{p}}, f(r)\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\mathbf{p}}] = -i\hbar(\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \nabla f)(\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \hat{\mathbf{p}}),$$

показать, что

$$(\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \hat{\mathbf{p}})U(r)(\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \hat{\mathbf{p}}) = U(r)\hat{\mathbf{p}}^2 - i\hbar(\nabla U(r), \hat{\mathbf{p}}) + \hbar\hat{\boldsymbol{\sigma}}[(\nabla U(r) \times \hat{\mathbf{p}})]$$

Уравнение (14.4.2) принимает вид

$$\left[\varepsilon - U(r) - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} \right] \varphi(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\varepsilon - U(r)}{4m^2c^2} \hat{\mathbf{p}}^2 + \frac{1}{4m^2c^2} (-i\hbar(\nabla U(r)\hat{\mathbf{p}}) + \hbar\hat{\boldsymbol{\sigma}}[(\nabla U) \times \hat{\mathbf{p}}]) \right] \varphi(\mathbf{r})$$

или с учётом (14.4.3) имеем:

$$\left[\varepsilon - U(r) - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} \right] \left(\hat{1} - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m^2c^2} \right) \psi_{\Pi} = \left[-\frac{\varepsilon - U(r)}{4m^2c^2} \hat{\mathbf{p}}^2 + \frac{1}{4m^2c^2} (\dots) \right]$$

Собирая в правой части слагаемые $\sim (v/c)^2$, получим:

$$\left[\varepsilon - U(r) - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} \right] \psi_{\Pi} = \left[-\frac{\varepsilon - U(r)}{8m^2 c^2} \hat{\mathbf{p}}^2 - \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{16m^3 c^2} + \frac{1}{4m^2 c^2} (\dots) \right] \psi_{\Pi},$$

где

$$(\dots) = -i\hbar(\nabla U(r), \hat{\mathbf{p}}) + \hbar\hat{\boldsymbol{\sigma}}[(\nabla U) \times \hat{\mathbf{p}}] \quad (14.4.4)$$

В центрально-симметричном поле $\nabla U(r) = \frac{dU}{dr} \frac{\mathbf{r}}{r}$, поэтому

$$\hbar\hat{\boldsymbol{\sigma}}[(\nabla U) \times \hat{\mathbf{p}}] = \hbar \frac{1}{r} \frac{dU}{dr} \hat{\boldsymbol{\sigma}}[\mathbf{r} \times \mathbf{p}]$$

$\mathbf{L} = \hbar \mathbf{l}$ — оператор орбитального момента частицы (см. §4 главы VIII)
Продолжим равенство выше:

$$\hbar \frac{1}{r} \frac{dU}{dr} \hat{\boldsymbol{\sigma}}[\mathbf{r} \times \mathbf{p}] = \hbar \frac{1}{r} \frac{dU}{dr} (\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \hat{\mathbf{L}}) = \frac{2}{r} \frac{dU}{dr} (\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{L}})$$

Поэтому в правой части (14.4.4) оператор

$$\frac{\hbar\hat{\boldsymbol{\sigma}}}{4m^2 c^2} [(\nabla U) \times \hat{\mathbf{p}}] = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dU}{dr} (\hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{l}}) = \hat{V}_{SO}$$

называют оператором спин-орбитального взаимодействия. Для движения электрона в кулоновском поле ядра с зарядом $-Ze$:

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r},$$

получаем выражение, определяющее характерную величину спин-орбитального взаимодействия в атоме:

$$A_{SO}(r) = \frac{Ze^2 \hbar^2}{2m^2 c^2 r^3} > 0$$

Происхождение спин-орбитального взаимодействия можно пояснить следующими полуклассическими рассуждениями. Пусть частица с зарядом e и собственным магнитным моментом $\hat{\boldsymbol{\mu}} = \frac{e}{mc} \hbar \hat{\mathbf{s}}$ (см. (14.3.9)) движется в центрально-симметричном электростатическом поле, которое определяется потенциалом $\Phi(r)$, т. е. потенциальная энергия частицы есть $U(r) = e\Phi(r)$. Предположим, что в точке \mathbf{r} частица имеет скорость \mathbf{v} и, соответственно, орбитальный момент $\mathbf{L} = m[\mathbf{r} \times \mathbf{v}]$ (см. рис. 14.3).

Напряжённость электрического поля в этой же точке равна

$$\mathbf{E} = -\nabla\Phi(r) = -\frac{d\Phi}{dr} \frac{\mathbf{r}}{r}$$

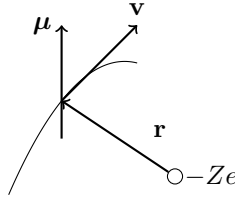


Рис. 14.3: К вопросу о спин-орбитальном взаимодействии.

В системе покоя частицы имеется магнитное поле, напряжённость которого с точностью до первого порядка по v/c определяется формулой из курса «Теория поля» (§ 24 т. II Л.Л.).

$$\vec{\mathcal{H}}' = \frac{1}{c} [\mathbf{E} \times \mathbf{v}]$$

Таким образом, возникает энергия взаимодействия магнитного момента с магнитным полем

$$\widehat{V}_m = -\vec{\mu} \vec{\mathcal{H}}' = \left(-\frac{e\hbar}{mc} \right) \frac{1}{r} \left(-\frac{1}{c} \frac{d\Phi}{dr} \right) (\hat{\mathbf{s}}[\mathbf{r} \times \mathbf{v}]) = \frac{\hbar^2}{m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dU(r)}{dr} (\mathbf{s} \cdot \mathbf{l}),$$

которая с точностью до численного коэффициента согласуется с видом оператора \widehat{V}_{SO} .

Приведём уравнение (14.4.4) к окончательному виду, воспользовавшись результатом упражнения.

Упражнение 2. Доказать, что в пределах требуемой точности $\left(\frac{v}{c}\right)^2$:

$$(\varepsilon - U(r))\hat{\mathbf{p}}^2 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{2m} - \hbar^2 \Delta U(r) - 2i\hbar(\nabla U(r), \hat{\mathbf{p}})$$

Тогда

$$\left[\varepsilon - U(r) - \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \right] \psi_{\Pi} = \left[-\frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m^3 c^2} + \frac{1}{8} \left(\frac{\hbar}{mc} \right)^2 \Delta U(r) + \widehat{V}_{SO} \right] \psi_{\Pi}$$

или

$$\left[\varepsilon - U(r) - \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \right] \psi_{\Pi} = \widehat{V}_{\text{кв. рел.}} \psi_{\Pi},$$

где

$$\widehat{V}_{\text{кв. рел.}} = \widehat{V}_1 + \widehat{V}_2 + \widehat{V}_{SO} \quad (14.4.5)$$

Приближение, учитывающее поправки к гамильтониану \widehat{H}_{Π} второго порядка по $\frac{v}{c} \ll 1$, носит название квазирелятивистского. Влияние операторов

\widehat{V}_1 , \widehat{V}_2 и \widehat{V}_{SO} на энергии стационарных состояний может быть исследовано в рамках теории возмущений.

Оператор

$$V_1 = -\frac{\widehat{\mathbf{p}}^4}{8m^3c^2}$$

может быть интерпретирован как релятивистская поправка к оператору кинетической энергии. В самом деле, кинетическая энергия K — это разность полной энергии E и энергии покоя mc^2 . В нерелятивистском случае имеем:

$$\begin{aligned} K &= \sqrt{m^2c^4 + c^2p^2} - mc^2 = mc^2 \left(1 + \frac{\widehat{\mathbf{p}}^2}{m^2c^2} \right)^{1/2} - mc^2 \approx \\ &\approx mc^2 \left(1 + \frac{\widehat{\mathbf{p}}^2}{2m^2c^2} - \frac{\widehat{\mathbf{p}}^4}{8m^2c^4} \right) - mc^2 = \frac{\widehat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{\widehat{\mathbf{p}}^4}{8m^3c^2}, \end{aligned}$$

т. е. оператор \widehat{V}_1 отражает релятивистскую зависимость кинетической энергии электрона от импульса.

Оператор $\widehat{V}_2 = \frac{1}{8} \left(\frac{\hbar}{mc} \right)^2 \Delta U(r)$ (оператор Дарвина, 1928 г.) отражает контактное взаимодействие электрона с ядром. Действительно, в случае движения электрона в атоме в кулоновском поле ядра $U(r) = -\frac{Ze^2}{r}$ имеем:

$$\Delta U(r) = -Ze^2 \Delta \left(\frac{1}{r} \right) = 4\pi Ze^2 \delta(\mathbf{r})$$

Тогда оператор \widehat{V}_2 принимает вид

$$\widehat{V}_2 = \frac{\pi}{2} \left(\frac{\hbar}{mc} \right)^2 Ze^2 \delta(\mathbf{r}),$$

из которого следует, что $\langle \widehat{V}_2 \rangle \neq 0$ только при непосредственной близости электрона к ядру или «в контакте с ядром», когда $\mathbf{r} = 0$. Оператор \widehat{V}_2 приведёт к сдвигу энергии тех состояний, для которых $\langle \widehat{V}_2 \rangle \sim |\psi(0)|^2 \neq 0$, т. е. для s -состояний ($l = 0$). Напротив, спин-орбитальное взаимодействие $\langle \widehat{V}_{SO} \rangle \sim \langle (\widehat{\mathbf{s}} \cdot \widehat{\mathbf{l}}) \rangle$ отлично от нуля для состояний с $l \neq 0$.

Глава 15

Сложение моментов

§1. Сложение моментов

Пусть имеются две системы с угловыми моментами j_1 и j_2 . Каждая из систем определена в собственном пространстве, т. е. $\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(1)} \otimes \mathcal{H}^{(2)}$, поэтому $[\hat{j}_{1\alpha}, \hat{j}_{2\beta}] = 0$ для любых $\alpha, \beta = x, y, z$.

Состояние первой системы определяется собственными векторами $|j_1 m_1\rangle$ операторов $\hat{\mathbf{j}}_1^2$ и \hat{j}_{1z} , т. е.

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{j}}_1^2 |j_1 m_1\rangle &= j_1(j_1 + 1) |j_1 m_1\rangle, \\ \hat{j}_{1z} |j_1 m_1\rangle &= m_1 |j_1 m_1\rangle,\end{aligned}$$

где $m_1 = -j_1, -j_1 + 1, \dots, j_1 - 1, j_1$ (см. §2 главы VIII). Аналогично для второй системы имеем:

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{j}}_2^2 |j_2 m_2\rangle &= j_2(j_2 + 1) |j_2 m_2\rangle, \\ \hat{j}_{2z} |j_2 m_2\rangle &= m_2 |j_2 m_2\rangle,\end{aligned}$$

где $m_2 = -j_2, -j_2 + 1, \dots, j_2 - 1, j_2$.

Объединенная система «1+2» характеризуется набором коммутирующих операторов $\hat{\mathbf{j}}_1^2, \hat{j}_{1z}, \hat{\mathbf{j}}_2^2$ и \hat{j}_{2z} . Соответственно состояния объединенной системы описываются векторами:

$$|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle \equiv |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle$$

Их количество $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ совпадает с размерностью прямого произведения пространств $\mathcal{H}^{(1)} \otimes \mathcal{H}^{(2)} = \mathcal{H}$.

Введем оператор *полного углового момента* систем 1 и 2:

$$\hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{j}}_1 + \hat{\mathbf{j}}_2$$

Возникает новый набор коммутирующих операторов: $\hat{\mathbf{j}}_1^2, \hat{\mathbf{j}}_2^2, \hat{\mathbf{j}}^2$ и \hat{j}_z .

Упражнение 1. Доказать, что $\hat{\mathbf{j}}_1^2$, $\hat{\mathbf{j}}_2^2$, $\hat{\mathbf{j}}^2$ и \hat{j}_z взаимно коммутируют.

Пусть $\{|jmj_1j_2\rangle\}$ — набор общих собственных векторов этих операторов, т. е.

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{j}}_1^2 |jmj_1j_2\rangle &= \lambda_1 |jmj_1j_2\rangle \\ \hat{\mathbf{j}}_2^2 |jmj_1j_2\rangle &= \lambda_2 |jmj_1j_2\rangle \\ \hat{\mathbf{j}}^2 |jmj_1j_2\rangle &= j(j+1) |jmj_1j_2\rangle \\ \hat{j}_z |jmj_1j_2\rangle &= m |jmj_1j_2\rangle,\end{aligned}$$

где собственные значения λ_1 , λ_2 , $j(j+1)$, m подлежат определению. На данном этапе мы можем быть уверены только в том, что j — это, как любой угловой момент, целое или полуцелое число, и что при фиксированном j проекция m пробегает значения $-j, -j+1, \dots, j-1, j$.

Задача сложения угловых моментов состоит в том, чтобы по известным j_1 и j_2 , а также известным $|j_1m_1\rangle$ и $|j_2m_2\rangle$ установить, во-первых, значения j (и, конечно, λ_1 и λ_2) и, во-вторых, вид векторов состояний $|jmj_1j_2\rangle \equiv |jm\rangle$ (известные значения j_1 , j_2 обычно опускают при записи собственных векторов операторов $\hat{\mathbf{j}}^2$ и \hat{j}_z).

§2. Коэффициенты Клебша-Гордана. Полный угловой момент

Неизвестные векторы состояний $|jmj_1j_2\rangle$ всегда могут быть представлены в виде разложения по известному базису $|j_1m_1\rangle |j_2m_2\rangle$:

$$|jmj_1j_2\rangle = \sum_{m_1, m_2} C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm} |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle \quad (15.2.1)$$

Коэффициенты разложения $C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm}$ называют *коэффициентами Клебша-Гордана*¹. Действуя на эти разложения (15.2.1) операторами $\hat{\mathbf{j}}_1^2$ и $\hat{\mathbf{j}}_2^2$, легко находим их собственные значения:

$$\begin{aligned}\lambda_1 &= j_1(j_1+1) \\ \lambda_2 &= j_2(j_2+1)\end{aligned}$$

Дальнейшее исследование разобьем на пункты.

¹Рудольф Фридрих Альфред Клебш (Rudolf Friedrich Alfred Clebsch, 1833-1872) и Пауль Альберт Гордан (Paul Albert Gordan, 1837-1912)

1) Воспользуемся тем, что $\hat{j}_z = \hat{j}_{1z} + \hat{j}_{2z}$. Действуя оператором \hat{j}_z на левую часть (15.2.1), а оператором $\hat{j}_{1z} + \hat{j}_{2z}$ на его правую часть, получим:

$$m |jm\rangle = \sum_{m_1, m_2} C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm} (m_1 + m_2) |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle \quad (15.2.2)$$

Из сравнения (15.2.2) с (15.2.1) следует, что $C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm} = 0$, если $m \neq m_1 + m_2$ или

$$C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm} \neq 0, \text{ только если } m = m_1 + m_2$$

Последнее соотношение означает, что в разложениях (15.2.1) индексы суммирования m_1 и m_2 не являются независимыми, т. е. суммирование реально проводится только по одному индексу:

$$|jm\rangle = \sum_{m_1} C_{j_1 m_1 j_2 (m-m_1)}^{jm} |j_1 m_1\rangle |j_2, m - m_1\rangle \quad (15.2.3)$$

2) С одной стороны, $m_{max} = j_{max}$. С другой стороны, $m_{max} = m_{1max} + m_{2max} = j_1 + j_2$. Следовательно, $j_{max} = j_1 + j_2$.

Легко понять, что при $j = j_{max}$ и $m = m_{max} = j_{max}$, разложение (15.2.1) (или (15.2.3)) сводится к единственному слагаемому, в котором $m_1 = m_{1max} = j_1$ и $m_2 = m_{2max} = j_2$, т. е.

$$|j_{max} j_{max}\rangle = C_{j_1 j_1 j_2 j_2}^{j_1+j_2, j_1+j_2} |j_1 j_1\rangle |j_2 j_2\rangle$$

Откуда из условия нормировки $\langle j_{max} j_{max} | j_{max} j_{max} \rangle = 1$ следует, что

$$C_{j_1 j_1 j_2 j_2}^{j_1+j_2, j_1+j_2} = 1$$

3) Установим теперь значение j_{min} . Следуя векторной модели сложения векторов $\mathbf{j} = \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2$ (см. § 31 т. III Л.Л.), естественно предположить, что

$$j_{min} = |j_1 - j_2|$$

Докажем это следующим образом. Пусть $j_1 \geq j_2$ и $j_{min} = j_1 - j_2$. Тогда общее количество собственных векторов $|jm\rangle$ определяется суммой:

$$\sum_{j=j_1-j_2}^{j_1+j_2} (2j+1) = 2 \sum_{j=j_1-j_2}^{j_1+j_2} j + \sum_{j=j_1-j_2}^{j_1+j_2} 1 = (2j_1+1)(2j_2+1)$$

как и должно быть из прямого произведения пространств $\mathcal{H}^{(1)} \otimes \mathcal{H}^{(2)} = \mathcal{H}$.

Итак, мы установили, что собственные векторы $|jm j_1 j_2\rangle \equiv |jm\rangle$ операторов $\hat{\mathbf{j}}^2$, $\hat{\mathbf{j}}_1^2$, $\hat{\mathbf{j}}_2^2$ и \hat{j}_z определяются разложениями (15.2.1). При этом число

j (полный угловой момент объединенной системы) меняется через единицу от $|j_1 - j_2|$ до $j_1 + j_2$, т. е. возможными значениями j являются:

$$j = |j_1 - j_2|, |j_1 - j_2| + 1, \dots, j_1 + j_2 \quad (15.2.4)$$

Для каждого фиксированного j проекция m полного углового момента на ось z принимает значения $-j, -j + 1, \dots, j - 1, j$. Таким образом, задача сложения угловых моментов сводится к определению численных значений коэффициентов Клебша-Гордана. Одно из этих значений нам уже известно: $C_{j_1 j_1 j_2 j_2}^{j_1+j_2, j_1+j_2} = 1$. Для установления остальных значений может быть применен способ, использующий оператор понижения

$$\hat{j}_- = \hat{j}_x - i\hat{j}_y = \hat{j}_{1x} + \hat{j}_{2x} - i(\hat{j}_{1y} + \hat{j}_{2y}) = \hat{j}_{1-} + \hat{j}_{2-}$$

Глава 16

Тожественные частицы

§1. Симметрия волновой функции системы тождественных частиц. Бозоны и фермионы

В классической механике описание движения системы одинаковых частиц сводится к определению закона движения каждой частицы в отдельности. При этом одинаковые частицы, несмотря на тождественность их физических свойств, не теряют своей «индивидуальности»: за движением каждой из них можно, в принципе, проследить по ее траектории (см. [рис. 16.1а](#)).

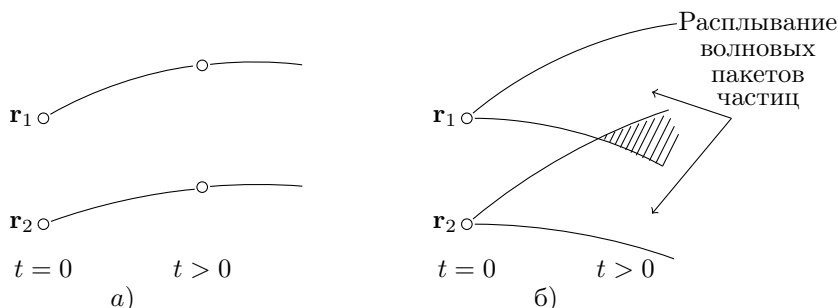


Рис. 16.1: Траектории частиц в классической (а) и квантовой (б) механике.

В квантовой механике качественно иная ситуация. Здесь принципиально нет никакой возможности следить в отдельности за каждой из одинаковых частиц (хотя бы потому, что понятие траектории теряет смысл) и тем самым различать их (см. [рис. 16.1б](#)).

В квантовой механике одинаковые частицы полностью теряют свою «индивидуальность». Имеет смысл характеризовать систему из N тождественных частиц общей N -частичной волновой функцией $\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N)$, где $\xi_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$ — совокупность пространственных и спиновых переменных i -й частицы.

Главная особенность квантовомеханического описания вытекает из особого физического свойства микрообъектов, известного как *принцип тождественности или неразличимости микрочастиц*. Согласно этому принципу, состояние системы тождественных частиц не меняется при обмене частиц местами. Иными словами, если \hat{P} — оператор перестановки двух произвольных тождественных частиц (от англ. «permutation» — перестановка) и

$$\hat{P}\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) \equiv \Psi(\xi_2, \xi_1, \dots, \xi_N),$$

то волновые функции $\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N)$ и $\Psi(\xi_2, \xi_1, \dots, \xi_N)$ описывают одно и то же состояние N -частичной системы. Найдем собственные значения P оператора \hat{P} :

$$\hat{P}\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) \equiv \Psi(\xi_2, \xi_1, \dots, \xi_N) = P\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) \quad (16.1.1)$$

С другой стороны, из (16.1.1) следует, что:

$$\begin{aligned} \hat{P}^2\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) &= \hat{P}\Psi(\xi_2, \xi_1, \dots, \xi_N) = \Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \\ &= \hat{P}P\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = P^2\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) \end{aligned}$$

Отсюда $P^2 = 1$ или собственные значения оператора перестановки тождественных частиц

$$\boxed{P = \pm 1}$$

При $P = +1$

$$\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \Psi(\xi_2, \xi_1, \dots, \xi_N)$$

— *симметричная волновая функция*.

При $P = -1$

$$\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = -\Psi(\xi_2, \xi_1, \dots, \xi_N)$$

— *антисимметричная волновая функция*.

Симметрия волновой функции относительно перестановки тождественных частиц однозначно связана со спином этих частиц (постулат или закон природы, установленный экспериментально):

а) *бозоны* (статистика Бозе-Эйнштейна¹) описываются симметричной волновой функцией — частицы с целым спином (включая $s = 0$).

б) *фермионы* (статистика Ферми-Дирака) описываются антисимметричной волновой функцией — частицы с полуцелым спином.

¹Сатъендра Нат Бóзе (Satyendra Nath Bose, 1894-1974)

§2. Детерминант Слэтера. Принцип Паули

Рассмотрим систему из N тождественных фермионов в приближении их слабого взаимодействия между собой, которое учитывается по теории возмущений. Тогда гамильтониан в нулевом порядке ТВ аддитивен:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i$$

Пусть $\{\psi_{n_i}(\xi_i)\}$ — полная система собственных функций для всех \hat{H}_i , где n_i — мультииндекс. *Мультииндекс* — это полный набор квантовых чисел i -го фермиона. Тогда N -частичная волновая функция мультипликативна:

$$\Psi(\xi_1, \dots, \xi_N) = \psi_{n_1}(\xi_1) \cdot \dots \cdot \psi_{n_N}(\xi_N) \quad (16.2.1)$$

Полная нормированная волновая функция системы N фермионов записывается как антисимметричная комбинация произведений вида (16.2.1) с учетом всевозможных перестановок внутри таких произведений:

$$\Psi^A(\xi_1, \dots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{n_1}(\xi_1) & \psi_{n_2}(\xi_1) & \dots & \psi_{n_N}(\xi_1) \\ \psi_{n_1}(\xi_2) & \psi_{n_2}(\xi_2) & \dots & \psi_{n_N}(\xi_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{n_1}(\xi_N) & \psi_{n_2}(\xi_N) & \dots & \psi_{n_N}(\xi_N) \end{vmatrix} \quad (16.2.2)$$

— *детерминант Слэтера*².

Упражнение 1. Из условия ортонормировки одночастичных волновых функций:

$$\int \psi_{n_i}^*(\xi_k) \psi_{n_j}(\xi_k) d\xi_k = \delta_{n_i n_j}$$

и

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1$$

получить нормировочный множитель в (16.2.2).

Антисимметричный характер такой волновой функции очевиден, т. к. перестановка двух частиц здесь соответствует перестановке двух строк определителя, в результате чего последний меняет знак.

Если среди номеров n_1, n_2, \dots, n_N есть хотя бы два одинаковых, то два столбца определителя окажутся одинаковыми и весь определитель обратится в нуль. Он будет отличен от нуля только в тех случаях, когда все номера n_1, n_2, \dots, n_N различны. Таким образом, в системе одинаковых фермионов в одном и том же квантовом состоянии может находиться не более одной частицы. Иными словами, два и более фермиона не могут находиться в одном и том же квантовом состоянии (*принцип запрета Паули*, 1925 г.).

² Джон Кларк Слэтер (John Clarke Slater, 1900-1976)

Глава 17

Атом гелия

§1. Атом гелия. Спиновые функции двух электронов. Пара- и ортосостояния

Атом гелия — простейшая многочастичная система, содержащая тождественные частицы. Кроме того, атом He — самый простой из сложных атомов. Эти два аргумента объясняют то внимание, которое мы уделяем решению задачи об атоме гелия (см. [рис. 17.1](#)).

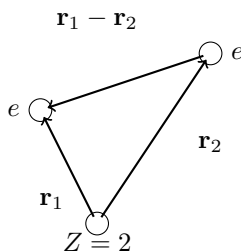


Рис. 17.1: Атом гелия.

Гамильтониан системы (два тождественных электрона в поле точечного ядра) имеет вид:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (17.1.1)$$

Здесь для атома гелия порядковый номер ядра $Z = 2$. Необходимо решить стационарное уравнение Шрёдингера

$$\hat{H}\Psi(\xi_1, \xi_2) = E\Psi(\xi_1, \xi_2), \quad (17.1.2)$$

то есть определить уровни энергии и состояние двух электронов в атоме He.

Заметим, что в нерелятивистском приближении спиновые эффекты (спин-орбитальное взаимодействие) возникают в порядке $\left(\frac{v}{c}\right)^2 \ll 1$ (см. §4 главы XIV). Если спин-орбитальное взаимодействие не учитывать, то взаимодействие от спина не зависит. Поскольку гамильтониан \hat{H} не содержит спиновых операторов, то в полном решении координатные и спиновые функции разделяются:

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) = \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi(\sigma_1, \sigma_2)$$

Согласно введенному в §1 главы XVI постулату о тождественных частицах, полная волновая функция (т. е. с учетом спиновых переменных) должна быть антисимметричной к перестановке частиц, т. к. электроны — это фермионы. Поэтому возможны два решения:

$$\Psi_1 = \Phi^S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi^A(\sigma_1, \sigma_2)$$

$$\Psi_2 = \Phi^A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi^S(\sigma_1, \sigma_2)$$

В соответствии с правилом сложения моментов (15.2.4), собственные значения суммарного спинового момента двух электронов $s = 0, 1$.

Тогда собственными векторами операторов $\hat{S}_1^2, \hat{S}_2^2, \hat{S}^2, \hat{S}_z$ являются $|ss_z\rangle$, где $s = 0, s_z = 0$; $s = 1, s_z = -1, 0, 1$.

Нетрудно найти собственные функции системы из двух частиц со спинами $\frac{1}{2}$:

$$\chi(0, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$$

— синглетная «S» спиновая волновая функция.

$$\chi(1, 1) = \alpha(1)\alpha(2)$$

$$\chi(1, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2))$$

$$\chi(1, -1) = \beta(1)\beta(2)$$

— триплетная «T» спиновая волновая функция.

Легко видеть, что функция $\chi^S(\sigma_1, \sigma_2)$ симметрична относительно перестановки спиновых переменных, если $s = 1$, а функция $\chi^A(\sigma_1, \sigma_2)$ антисимметрична, если $s = 0$.

Таким образом, состояния атома He можно классифицировать по значению суммарного спина электронов: $s = 0$ — парагелий (синглетные уровни), $s = 1$ — ортогелий (триплетные уровни).

Интересно, что оба вида атомов ведут себя независимо с точки зрения процессов излучения. Электрические дипольные переходы с $\Delta s \neq 0$ запрещены. Поэтому запрещены и дипольные переходы из одного состояния в другое. Фактически, спектральные линии отвечают смеси двух индивидуальных «веществ».

§2. Обменное взаимодействие

В качестве первого шага решения двухэлектронной задачи (17.1.2) воспользуемся стационарной теорией возмущений. Для этого представим гамильтониан системы He в виде суммы

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{V}$$

гамильтониана $\hat{H}^{(0)}$ двух невзаимодействующих друг с другом электронов $\hat{H}^{(0)} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$, где $\hat{H}_i = \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i}$ и оператора \hat{V} межэлектронного отталкивания

$$\hat{V} = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|},$$

рассматриваемого как возмущение. В нулевом приближении имеем обычные водородоподобные функции независимых электронов, а волновая функция $\Psi(\xi_1, \xi_2)$ всей системы должна строиться как их правильная антисимметризованная комбинация.

Пусть эти электроны находятся в пространственных состояниях ν_1 (квантовые числа n_1, l_1, m_1) и ν_2 (квантовые числа n_2, l_2, m_2). С учетом результатов предыдущего параграфа правильную к перестановке координат \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 пространственную волновую функцию можно записать в виде:

$$\begin{aligned} \Phi^{A,S}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \varphi_{\nu_1}(\mathbf{r}_1) \varphi_{\nu_2}(\mathbf{r}_2) \mp \varphi_{\nu_2}(\mathbf{r}_1) \varphi_{\nu_1}(\mathbf{r}_2) \}, \quad \nu_1 \neq \nu_2 \\ \Phi^S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \varphi_{\nu}(\mathbf{r}_1) \varphi_{\nu}(\mathbf{r}_2), \quad \nu_1 = \nu_2 = \nu \end{aligned} \quad (17.2.1)$$

Последняя запись не противоречит принципу Паули, поскольку в антисимметричном спиновом состоянии $\chi(0,0)$ ($s=0$) электроны находятся в разных квантовых состояниях с противоположными направлениями спина.

Допустимые волновые функции атома He, в соответствии с предыдущим §1, есть

$$\underbrace{\Phi^S \chi(0,0)}_{s=0}; \quad \underbrace{\Phi^A \chi(1,1), \quad \Phi^A \chi(1,0), \quad \Phi^A \chi(1,-1)}_{s=1} \quad (17.2.2)$$

Подчеркнем, что в нулевом приближении все четыре состояния, описываемые функциями (17.2.2), вырождены. Их энергия равна сумме энергий

для состояний ν_1 и ν_2 :

$$E_{\nu_1, \nu_2}^{(0)} = E_{\nu_1} + E_{\nu_2} \equiv E_{n_1} + E_{n_2}$$

Найдем теперь энергетическое расщепление состояний (17.2.2) при учете кулоновского отталкивания между электронами в первом порядке теории возмущений.

Если электроны эквивалентны ($\nu_1 = \nu_2 = \nu$), то $\Phi^A \equiv 0$ и возможно лишь синглетное состояние $\Psi^S \chi(0, 0)$, которое сдвигается возмущением $\hat{V} = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$. Для неэквивалентных электронов ($\nu_1 \neq \nu_2$) допустимы все четыре функции (17.2.2). Поскольку \hat{V} не зависит от спинов, триплетные состояния останутся вырожденными.

Однако синглет и триплет теперь расщепляются: хотя силы межэлектронного кулоновского отталкивания не зависят от s , но s определяет возможную симметрию пространственной волновой функции и тем самым влияет на энергию.

В первом приближении теории возмущений энергетический сдвиг состояний (17.2.1) с $\nu_1 \neq \nu_2$

$$E_{\nu_1 \nu_2}^{(1)} = \langle \Phi^{S,A} | \hat{V} | \Phi^{S,A} \rangle = J_{\nu_1 \nu_2} \pm K_{\nu_1 \nu_2}, \quad (17.2.3)$$

где значению $s = 0$ отвечает знак «+», а значению $s = 1$ — знак «-».

$$\begin{aligned} J_{\nu_1 \nu_2} &= \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 |\varphi_{\nu_1}(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\varphi_{\nu_2}(\mathbf{r}_2)|^2 = \\ &= \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 |\varphi_{\nu_2}(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\varphi_{\nu_1}(\mathbf{r}_2)|^2 \end{aligned} \quad (17.2.4)$$

$$\begin{aligned} K_{\nu_1 \nu_2} &= \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \varphi_{\nu_1}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{\nu_2}(\mathbf{r}_1) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_{\nu_2}^*(\mathbf{r}_2) \varphi_{\nu_1}(\mathbf{r}_2) = \\ &= \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \varphi_{\nu_2}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{\nu_1}(\mathbf{r}_1) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_{\nu_1}^*(\mathbf{r}_2) \varphi_{\nu_2}(\mathbf{r}_2) \end{aligned} \quad (17.2.5)$$

Равенства в (17.2.4) и (17.2.5) объясняются тем, что от переобозначения переменных интегрирования $\mathbf{r}_1 \leftrightarrow \mathbf{r}_2$ двойной интеграл не меняется. Интеграл (17.2.4) называют *кулоновским интегралом*, т. к. его величина равна энергии классического электростатического взаимодействия зарядов с плотностью распределения $e\rho_{\nu_1}(\mathbf{r}_1)$ и $e\rho_{\nu_2}(\mathbf{r}_2)$ ($e < 0$). Здесь $\rho_{\nu_1}(\mathbf{r}_1) = |\varphi_{\nu_1}(\mathbf{r}_1)|^2$ и $\rho_{\nu_2}(\mathbf{r}_2) = |\varphi_{\nu_2}(\mathbf{r}_2)|^2$ — плотности вероятности обнаружить электрон в состояниях φ_{ν_1} и φ_{ν_2} соответственно. Так как подынтегральное выражение (17.2.4) положительно, то $J_{\nu_1 \nu_2} > 0$, облака зарядов отталкиваются, что приводит к увеличению энергии многоэлектронной системы.

Интеграл (17.2.5) называют *обменным интегралом*. Он появляется только вследствие симметризации волновой функции относительно перестановки (обмена) частиц и связан с *обменным взаимодействием*. При движении классических частиц такой эффект не возникает, поэтому обменному интегралу нельзя дать классическую интерпретацию. «Обменные члены» $\varphi_{\nu_1}^*(\mathbf{r}_1)\varphi_{\nu_2}(\mathbf{r}_1)\varphi_{\nu_2}^*(\mathbf{r}_2)\varphi_{\nu_1}(\mathbf{r}_2)$ позволяют каждому электрону находиться одновременно в различных квантовых состояниях φ_{ν_1} и φ_{ν_2} .

Величина $J_{\nu_1\nu_2}$ дает сдвиг для обоих значений спина $s = 0, 1$ в одну (положительную) сторону по шкале энергий. Величина $K_{\nu_1\nu_2}$ также оказывается положительной (см., например, п. 15.3 учебного пособия [4]) и сдвигает синглеты выше соответствующих триплетов (с теми же состояниями ν_1, ν_2 в (17.2.3)). Окончательно имеем:

$$\begin{aligned} E_{\nu\nu}^{(1)} &= J_{\nu\nu} \\ E_{\nu_1\nu_2}^{(1),s=0} &= J_{\nu_1\nu_2} + K_{\nu_1\nu_2}, \quad \nu_1 \neq \nu_2 \\ E_{\nu_1\nu_2}^{(1),s=1} &= J_{\nu_1\nu_2} - K_{\nu_1\nu_2}, \quad \nu_1 \neq \nu_2 \end{aligned} \quad (17.2.6)$$

Полученные результаты объясняют оптический спектр атома Не лишь на качественном уровне. Для количественных расчетов теория возмущений оказывается грубым приближением: $|E_{11}^{(1)}| \sim \frac{1}{3} |E_{11}^{(0)}|$. Точное решение многоэлектронной задачи с числом электронов $N \geq 2$ невозможно. Особую актуальность здесь приобретают эффективные численные методы решения многоэлектронной проблемы.

Глава 18

Сложный атом

§1. Вариационный принцип, вычисление энергии основного состояния

Пусть для системы с гамильтонианом \hat{H} задача решена, то есть найдены значения энергии E_n и волновые функции Ψ_n , такие что:

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Волновые функции Ψ_n ортонормированы:

$$\langle \Psi_n | \Psi_m \rangle = \delta_{nm}$$

и образуют полный базис.

Рассмотрим произвольную пробную волновую функцию Φ , нормированную на единицу:

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$$

Её разложение по базису $\{\Psi_n\}$ имеет вид:

$$\Phi = \sum_n a_n \Psi_n$$

В силу условий нормировки для коэффициентов a_n имеем:

$$\sum_n |a_n|^2 = 1$$

Среднее значение энергии системы с волновой функцией Φ имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &\equiv \mathcal{E}[\Phi] \equiv \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \sum_n \sum_m \langle a_n \Psi_n | \hat{H} | a_m \Psi_m \rangle = \\ &= \sum_n \sum_m a_n^* a_m E_m \delta_{nm} = \sum_n |a_n|^2 E_n \end{aligned} \quad (18.1.1)$$

Здесь значение интеграла зависит от вида функции, поэтому $\langle E \rangle$ есть «функция от функции», т. е. функционал. Обозначим функционал символом $\mathcal{E}[\Phi]$. Заменим в сумме (18.1.1) значения энергий E_1, E_2, \dots на наименьшее значение E_0 — энергию основного состояния, и, поскольку $E_n \geq E_0$ ($n = 0, 1, 2, \dots$), получим неравенство:

$$\mathcal{E}[\Phi] \geq E_0 \sum_n |a_n|^2 = E_0 \quad (18.1.2)$$

Это значит, что средние значения энергии, вычисленные с пробными функциями Φ , являются оценками сверху для точной энергии основного состояния. При $\Phi = \Psi_0$ получим $\mathcal{E}[\Psi_0] = E_0$. Поэтому задача определения собственной функции Ψ_0 основного состояния может быть сформулирована так: из всех допустимых (т. е. однозначных, непрерывных и нормированных) функций найти такую, для которой среднее значение энергии $\mathcal{E}[\Phi]$ минимально:

$$\mathcal{E}[\Phi] \rightarrow \min \quad (18.1.3)$$

Исследование экстремальных значений функционалов типа $\mathcal{E}[\Phi]$ проводится методами вариационного исчисления; при этом требование (18.1.3) для $\mathcal{E}[\Phi]$ формулируется следующим образом: вариация $\delta\mathcal{E}$ должна обращаться в нуль

$$\delta\mathcal{E} = 0 \quad (18.1.4)$$

для всех допустимых вариаций $\delta\Phi$ функции Φ , удовлетворяющей дополнительному условию $\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$.

Ниже предполагается следующий алгоритм поиска волновой функции Φ основного состояния:

1. выбираем пробную функцию, зависящую от координат q и ряда параметров α_i (вариационных параметров):

$$\Phi = \Phi(q, \alpha_1, \alpha_2 \dots);$$

2. вычисляем среднюю энергию в состоянии, описываемом данной функцией:

$$\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \mathcal{E}(\alpha_1, \alpha_2 \dots);$$

3. минимизируя E по параметрам α_i :

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \alpha_1} = 0, \quad \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \alpha_2} = 0, \dots$$

находим те значения параметров α_i^0 , для которых \mathcal{E} минимально.

После выполнения описанной выше процедуры можно утверждать, что функция $\Phi(q, \alpha_1^0, \alpha_2^0, \alpha_2^0, \dots)$ есть наилучшее приближение к $\Psi_0(q)$ в выбранном классе функций. Этот метод поиска наилучшего приближения к $\Psi_0(q)$ называют *вариационным*.

Следует отметить, что вычисления поправок к уровням энергии электронов He в первом порядке теории возмущений, что проводилось в §2 главы XVII, эквивалентны вычислениям с помощью вариационного метода при наилучшем выборе пробной функции. В предыдущей главе в нулевом приближении мы получили для координатной волновой функции основного состояния атома He следующее выражение:

$$\Phi_{g.s}^S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{1s}(\mathbf{r}_2) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a} \right)^3 e^{-\frac{Z(r_1+r_2)}{a}} \quad (18.1.5)$$

Кулоновское отталкивание электронов в атоме He можно учесть более удачным выбором волновой функции нулевого приближения. Каждый электрон частично экранирует заряд ядра для другого электрона. Поэтому они движутся в поле с некоторым эффективным зарядом $\tilde{Z} < Z = 2$. Следовательно, волновую функцию основного состояния атома He можно искать в виде

$$\Phi_{g.s}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = Ce^{-\frac{\tilde{Z}(r_1+r_2)}{a}}, \quad (18.1.6)$$

где \tilde{Z} — вариационный параметр, а постоянная C определяется условием нормировки. Вычисляя среднюю энергию как функцию \tilde{Z} ,

$$\langle \Phi_{g.s}^S | \hat{H} | \Phi_{g.s}^S \rangle = \mathcal{E}(\tilde{Z}),$$

и затем минимизируя $\mathcal{E}(\tilde{Z})$: $\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \tilde{Z}} = 0$, находим:

$$\tilde{Z} = Z - \frac{5}{16}$$

Можно улучшить оценку для энергии основного состояния атома He, увеличивая число варьируемых параметров.

§2. Метод Хартри-Фока. Приближения центрального поля. Электронные конфигурации

Перейдем к общему случаю сложного атома, имеющего N электронов и заряд ядра $-Ze$ ($e < 0$). Нерелятивистский гамильтониан такого атома имеет вид:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (18.2.1)$$

N -электронная задача не имеет точных решений, т. е. из-за последней суммы в выражении (18.2.1) нет разделения переменных, описывающих пространственное движение электронов. На примере атомов He мы видели, что каждый электрон фактически движется в поле, создаваемом ядром и другим электроном, т. е. в некотором эффективном среднем (по движению другого электрона) поле. Физическим и математическим обобщением идеи эффективного среднего поля для описания движения выделенного i -го электрона в N -электронной системе является метод Хартри-Фока¹ (1928-1930). Метод исходит из функционала электронной энергии

$$\mathcal{E} [\{\psi_{\{n_j\}}(\xi_i)\}] = \langle \Psi^{HF} | \hat{H} | \Psi^{HF} \rangle \quad (18.2.2)$$

построенного для гамильтониана (18.2.1) на хартри-фоковской волновой функции системы N электронов $\Psi^{HF}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N)$, взятой в виде детерминанта Слэтера (16.2.2) (приближение Хартри было модифицировано в 1930 г. Фоком так, чтобы полная волновая функция N электронов имела правильную симметрию относительно их перестановки). В результате поиска наилучших одноэлектронных конфигураций $\psi_{\{n_j\}}(\xi_i)$ (спин-орбиталей), т. е. минимизирующих функционал энергии (18.2.2), приходят к системе из N связанных между собой интегро-дифференциальных уравнений для спин-орбиталей. Систему уравнений называют уравнениями Хартри-Фока. С точки зрения физического смысла каждое из них описывает движение выделенного i -го электрона в некотором среднем эффективном поле $U_{cc}(\mathbf{r}_i)$, созданном ядром и остальными электронами атома.

Это поле $U_{cc}(\mathbf{r}_i)$ является центральным и самосогласованным, т. к. оно зависит от электронного состояния атома, которое, в свою очередь, зависит от $U_{cc}(\mathbf{r}_i)$ (*приближение центрального самосогласованного поля*). В приближении центрального поля гамильтониан (18.2.1) можно представить в виде

$$\hat{H} = \underbrace{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} + U_{cc}(\mathbf{r}_i) \right)}_{\hat{H}^{(0)}} + \hat{V}, \quad (18.2.3)$$

где нецентральная часть

$$\hat{V} = \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^N \left(-\frac{Ze^2}{r_i} - U_{cc}(\mathbf{r}_i) \right)$$

описывает остаточное кулоновское взаимодействие в атоме.

Асимптотика самосогласованного поля обладает сферической симметри-

¹Дуглас Рейнер Хартри (Douglas Rayner Hartree, 1897-1958); Владимир Александрович Фок (1898-1974)

ей: $U_{cc}(\mathbf{r}_i) = U_{cc}(r_i)$ и имеет следующий вид:

$$U_{cc}(r_i) = \begin{cases} -\frac{Ze^2}{r_i}, & r_i \rightarrow 0 \\ -\frac{(Z - (N - 1))e^2}{r_i}, & r_i \rightarrow \infty \end{cases}$$

Такой потенциал отличен от кулоновского (в различных асимптотиках числитель изменяется), поэтому уровни энергии электрона в сложном атоме, в отличие от водородоподобного атома, зависят от n и $l \rightarrow E_{nl}$, то есть в сложном атоме снимается вырождение по l . В качестве одночастичного базиса для $\hat{H}^{(0)}$ следует выбрать состояния электрона в центрально-симметричном поле, т. е.

$$\psi_{\{n_j\}}(\xi_i) = R_{n_j l_j}(r_i) Y_{l_j m_j}(\theta_i, \varphi_i) \chi_{\frac{1}{2} \lambda_j}(\sigma_i)$$

В соответствии с этими результатами электроны в сложном атоме распределяются по одночастичным состояниям $|n \ l \ m_l \ m_s\rangle$, каждое из которых характеризуется главным квантовым числом n , орбитальным l , магнитным квантовым числом m_l и проекцией ($m_s = \pm \frac{1}{2}$) λ спина на ось z . Основному состоянию атома отвечает минимальная энергия, поэтому электроны заполняют одночастичные состояния последовательно, начиная с самых глубоких.

Определение 1. *Совокупность состояний с заданными n и l называется электронной оболочкой атома.*

Такая совокупность содержит $2(2l + 1)$ состояний.

Определение 2. *Электроны, находящиеся в состояниях с одинаковыми n и l , называются эквивалентными.*

Главное квантовое число указывается цифрой перед буквенными обозначениями орбитального момента l . Число эквивалентных электронов указывается в виде верхнего индекса у обозначения оболочки. Например, основное состояние атома He обозначается $1s^2$, а первое возбужденное состояние есть $1s^1 2s^1$.

Определение 3. *Распределение электронов по оболочкам называется электронной конфигурацией.*

Оболочка, содержащая $2(2l + 1)$ электронов называется заполненной. При

суммировании по всем состояниям заполненной оболочки получаем:

$$M_L = \sum_{i=1}^{2(2l+1)} m_{l_i} = 2 \sum_{m_l=-l}^{+l} m_l = 0,$$

$$M_S = \sum_{i=1}^{2(2l+1)} m_{s_i} = 0$$

Поскольку суммарная проекция орбитального момента (спинового момента) может принимать единственное значение, равное нулю, то суммарный орбитальный момент и суммарный спиновый момент заполненной оболочки равны нулю: $L = 0$, $S = 0$.

Следовательно, операторы *полного орбитального момента* и *полного спина* всех электронов атома

$$\hat{\mathbf{L}} = \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{l}}_i, \quad \hat{\mathbf{S}} = \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{s}}_i \quad (18.2.4)$$

реально формируются только из операторов $\hat{\mathbf{l}}_i$, $\hat{\mathbf{s}}_i$ электронов незаполненной оболочки.

§3. Интегралы движения в сложных атомах. Термы. Правила Хунда

Можно показать, что операторы $\hat{\mathbf{L}}$ и $\hat{\mathbf{S}}$ коммутируют с гамильтонианом \hat{H} (18.2.1) атома. Поэтому может быть построена общая система собственных векторов операторов \hat{H} , $\hat{\mathbf{L}}^2$, \hat{L}_z , $\hat{\mathbf{S}}^2$ и \hat{S}_z . Каждый такой собственный вектор $|LM_L SM_S\rangle$ определяет состояние атома с энергией E .

Если в последней (nl) оболочке имеются $k < 2(2l+1)$ электронов (оболочка не заполнена), то говорят, что состояние атома описывается электронной конфигурацией nl^k . При этом, как показало исследование атома He, энергии состояний зависят от суммарного спина S электронов (см. (§2)). Кроме того, в предыдущем параграфе было показано, что уровни энергии электрона в сложном атоме зависят еще и от l , а значит, электронная энергия сложного атома зависит не только от S , но и от L :

$$E = E(S, L) = \langle LM_L SM_S | \hat{H} | LM_L SM_S \rangle$$

Уровни энергии атома принято называть *термами* и ставить им в соответствие спектроскопические символы:

$$\boxed{^{2s+1}L},$$

где число $2s + 1$ называют мультиплетностью термина.

Каждый терм вырожден $(2S + 1)(2L + 1)$ раз (по квантовым числам M_S и M_L). Поэтому орбитальному моменту L так же, как и орбитальному моменту l отдельного электрона, ставят в соответствие заглавные латинские буквы так, как это делалось для атома водорода (§5 главы VIII):

$$\begin{array}{ccccccc} L = & 0, & 1, & 2, & 3, & \dots \\ & S, & P, & D, & F, & \dots \end{array}$$

Введем полный угловой момент электронной оболочки атома:

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}, \quad (18.3.1)$$

где по правилу сложения моментов (15.2.4) число J при заданных L и S пробегает диапазон значений:

$$J = |L - S|, |L - S| + 1, \dots, L + S$$

Получаем новый набор коммутирующих операторов \hat{H}^{SO} , $\hat{\mathbf{L}}^2$, $\hat{\mathbf{S}}^2$, $\hat{\mathbf{J}}^2$ и \hat{J}_z с учетом того, что теперь в оператор \hat{H}^{SO} входит еще оператор спин-орбитального взаимодействия $\hat{V}^{SO} = \mathbf{A}\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$, т. е. $\hat{H}^{SO} = \hat{H} \Big|_{(18.2.1)} + \hat{V}^{SO}$.

В присутствии \hat{V}^{SO} операторы \hat{L}_z и \hat{S}_z не коммутируют с гамильтонианом \hat{H}^{SO} атома и поэтому уже не являются интегралами движения.

Упражнение 1. Доказать, что $[\hat{V}^{SO}, \hat{L}_z] \neq 0$ и $[\hat{V}^{SO}, \hat{S}_z] \neq 0$.

Прежний набор квантовых чисел, LM_LSM_S , теперь непригоден для характеристики состояния атома с учетом спин-орбитального взаимодействия, и необходимо перейти к другому набору: JM_JLS . В итоге уровни энергии атома в новом представлении характеризуются термом

$$\boxed{^{2s+1}L_J}$$

Для каких значений J , L и S уровень атома будет иметь минимальное значение энергии? Ответ на этот вопрос дают эмпирические *правила Хунда*² (1925 г):

1. Для заданной электронной конфигурации наименьшей энергией обладает терм с наибольшим возможным значением S и наибольшим (возможным при этом S) значением L .
2. Минимальную энергию имеет терм с $J = |L - S|$, если заполнено не более половины электронной оболочки, и с $J = L + S$ в противном случае.

²Фридрих Хунд (Friedrich Hund, 1896-1997)

§4. LS -связь. Тонкая структура уровней. Правило интервалов Ланде

Рассмотренную выше схему сложения моментов (18.2.4) и (18.3.1) в атоме называют LS -связью или связью Рассела-Саундерса³ (1925 г). Классификация электронных состояний атомов в случае LS -связи в виде спектроскопического символа $^{2s+1}L_J$ справедлива для атомов верхней части таблицы Менделеева⁴, когда спин-орбитальное взаимодействие можно рассматривать как возмущение по сравнению с остаточным кулоновским взаимодействием, описываемым в (18.2.3) оператором \hat{V} , т. е. при выполнении условия

$$|V_{SO}| \ll \Delta E_T, \quad (18.4.1)$$

когда расстояние между соседними термами существенно превышает разность между компонентами тонкой структуры каждого из термов.

Для атомов тяжелых элементов становится существенным релятивистский характер движения электронов ($\frac{v_{ат}}{c} \sim \frac{\hbar}{mac} \sim \frac{e^2}{\hbar c} Z = \alpha Z$), когда спиновые и орбитальные переменные в одноэлектронном приближении не разделяются, и приближение LS -связи становится неприменимым.

С учетом оператора спин-орбитального взаимодействия $\hat{V}^{SO} = A \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ каждый терм расщепляется на группу уровней или, как говорят, формируется тонкая структура уровней терма. $(2S+1)(2L+1)$ -кратно вырожденный уровень энергии атома ^{2s+1}L расщепится на $2S+1$ уровень, если в сложении моментов (18.3.1) $L > S$ и на $2L+1$ уровень при $S > L$.

Возведя операторное равенство (18.3.1) в квадрат, получим:

$$\hat{\mathbf{J}}^2 = \hat{\mathbf{L}}^2 + \hat{\mathbf{S}}^2 + 2\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}}$$

Значит, оператор спин-орбитального взаимодействия можно представить в виде:

$$\hat{V}^{SO} = A \frac{\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2}{2} \quad (18.4.2)$$

Легко видеть, что оператор (18.4.2) диагонален в базисе $\{JM_JLS\}$. Поэтому каждое из состояний $|JM_JLS\rangle$ сдвигается на энергию (поправку первого порядка ТВ к энергии E):

$$\Delta E_J = \langle JM_JLS | \hat{V}^{SO} | JM_JLS \rangle = A \frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{2}$$

Эта поправка зависит от J , но не зависит от M_J , т. е. кратность вырождения уровня с полным угловым моментом J равна $2J+1$.

³Генри Норрис Расселл (Henry Norris Russell, 1877-1957); Фредерик Саундерс (Frederick Saunders, 1875-1963)

⁴Дмитрий Иванович Менделеев (1834-1907)

Разность энергий соседних уровней в тонкой структуре терма равна

$$\Delta E_{J,L,S} - \Delta E_{J-1,L,S} = \frac{A}{2} \{J(J+1) - J(J-1)\} = AJ \quad (18.4.3)$$

Соотношение (18.4.3) называется *правилом интервалов Ланде*⁵ (1923 г.). Уровни, на которые расщепляется атомный терм при учете спин-орбитального взаимодействия, называются компонентами тонкой структуры атомных уровней.

§5. Гамильтониан сложного атома во внешнем магнитном поле

Рассмотрим атом в однородном и постоянном магнитном поле $\vec{\mathcal{H}}$. Это магнитное поле может быть описано векторным потенциалом

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} [\vec{\mathcal{H}} \times \mathbf{r}],$$

с кулоновской калибровкой: $\operatorname{div} \mathbf{A}(\mathbf{r}) = 0$.

Гамильтониан Паули i -го электрона имеет вид (14.3.8):

$$\hat{H}(i) = \frac{1}{2m} \left(\hat{\mathbf{p}}_i - \frac{e}{c} \mathbf{A}_i \right)^2 - \frac{e\hbar}{mc} \left(\hat{\mathbf{s}}_i \cdot \vec{\mathcal{H}} \right) + U(\mathbf{r}_i), \quad (18.5.1)$$

где $\mathbf{A}_i = \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)$, $\mu_B = -\frac{e\hbar}{2mc}$ — магнетон Бора ($e < 0$), $U(\mathbf{r}_i) = e\Phi(\mathbf{r}_i)$ включает в себя все кулоновские взаимодействия, которые входят в гамильтониан (18.2.1) свободного сложного атома.

Преобразовав первое слагаемое гамильтониана, находим:

$$\left(\hat{\mathbf{p}}_i - \frac{e}{c} \mathbf{A}_i \right)^2 = \hat{\mathbf{p}}_i^2 - \frac{e}{c} (\hat{\mathbf{p}}_i \mathbf{A}_i + \mathbf{A}_i \hat{\mathbf{p}}_i) + \frac{e^2}{c^2} \mathbf{A}_i^2$$

Здесь

$$\hat{\mathbf{p}}_i \mathbf{A}_i = -i\hbar \nabla_i \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) + \mathbf{A}_i \hat{\mathbf{p}}_i,$$

и т. к. $\operatorname{div} \mathbf{A} = 0$, то

$$\begin{aligned} \left(\hat{\mathbf{p}}_i - \frac{e}{c} \mathbf{A}_i \right)^2 &= \hat{\mathbf{p}}_i^2 - \frac{e}{c} (\hat{\mathbf{p}}_i \mathbf{A}_i + \mathbf{A}_i \hat{\mathbf{p}}_i) + \frac{e^2}{c^2} \mathbf{A}_i^2 = \hat{\mathbf{p}}_i^2 - 2\frac{e}{c} \mathbf{A}_i \hat{\mathbf{p}}_i + \frac{e^2}{c^2} \mathbf{A}_i^2 = \\ &= \hat{\mathbf{p}}_i^2 - \frac{e}{c} \left([\vec{\mathcal{H}} \times \mathbf{r}_i], \hat{\mathbf{p}}_i \right) + \frac{e^2}{c^2} \mathbf{A}_i^2 = \hat{\mathbf{p}}_i^2 - \frac{e\hbar}{c} (\hat{\mathbf{l}}_i, \vec{\mathcal{H}}) + \frac{e^2}{c^2} \mathbf{A}_i^2 \end{aligned}$$

⁵ Альфред Ланде (Alfred Landé, 1888-1976)

Таким образом, гамильтониан атома в магнитном поле с учетом оператора спин-орбитального взаимодействия \hat{V}^{SO} выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \sum_{i=1}^N \hat{H}(i) + \hat{V}^{SO} = \\ &= \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} - \underbrace{\frac{e\hbar}{2mc}}_{\mu_B} (\hat{\mathbf{l}}_i \cdot \vec{\mathcal{H}}) + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}_i^2 - \underbrace{\frac{e\hbar}{mc}}_{2\mu_B} (\hat{\mathbf{s}}_i \cdot \vec{\mathcal{H}}) + U(\mathbf{r}_i) \right) + \hat{V}^{SO} = \\ &= \hat{H}_0 + \hat{V}_Z + \hat{V}_D,\end{aligned}\tag{18.5.2}$$

где $\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}_i) \right) + \hat{V}^{SO}$ — гамильтониан свободного атома;
 $\hat{V}_Z = \mu_B (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}) \cdot \vec{\mathcal{H}}$ — оператор зеемановского взаимодействия с внешним магнитным полем электронного момента атома с оператором $\hat{\boldsymbol{\mu}}_{\text{ат}}$:

$$\hat{V}_Z = -\hat{\boldsymbol{\mu}}_{\text{ат}} \cdot \vec{\mathcal{H}}, \text{ т. е. } \hat{\boldsymbol{\mu}}_{\text{ат}} = -\mu_B (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}});$$

$\hat{V}_D = \frac{e^2}{2mc^2} \sum_{i=1}^N \mathbf{A}_i^2 = \frac{e^2}{8mc^2} \sum_{i=1}^N [\vec{\mathcal{H}} \times \mathbf{r}_i]^2$ — оператор диамагнитного взаимодействия.

Пусть $\vec{\mathcal{H}} = (0, 0, \mathcal{H})$, тогда $\hat{V}_Z = \mu_B (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) \mathcal{H}$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \mu_B (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) \mathcal{H} + \frac{e^2 \mathcal{H}^2}{8mc^2} \sum_{i=1}^N [\mathbf{n}_i \times \mathbf{r}_i]^2\tag{18.5.3}$$

Квадратичным по \mathcal{H} членом в (18.5.3) можно пренебречь по сравнению с линейным членом, если

$$\frac{e^2 \mathcal{H}^2}{mc^2} a^2 \ll \frac{e\hbar}{mc} \mathcal{H}$$

$$\mathcal{H} \ll \left(\frac{e}{a^2} \right) \left(\frac{\hbar c}{e^2} \right) = \mathcal{E}_{\text{ат}} \alpha^{-1} = \mathcal{H}_{\text{ат}} \sim 10^9 \text{ Гс},$$

где $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$ — постоянная тонкой структуры, $\mathcal{H}_{\text{ат}}$ — характерное внутриатомное магнитное поле. Таким образом,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \mu_B (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) \mathcal{H} = \hat{H}_0 - \hat{\boldsymbol{\mu}}_{\text{ат}z} \cdot \vec{\mathcal{H}}\tag{18.5.4}$$

§6. Эффекты Зеемана и Пашена-Бака

6.1 Слабое поле

Магнитное поле называется *слабым*, если энергия взаимодействия магнитного момента атома с внешним магнитным полем мала по сравнению с интервалами тонкой структуры уровней атома:

$$|V_{\mu_{\text{ат}} \mathcal{H}}| \ll |E_J - E_{J-1}| \quad (18.6.1)$$

Напомним, что каждый уровень тонкой структуры обладает энергией

$$E_J = E + \Delta E_J,$$

которая складывается из энергии терма $E = E(L, S)$ и сдвига ΔE_J , обусловленного спин-орбитальным взаимодействием \hat{V}^{SO} (см. §4 этой главы). В отсутствие магнитного поля каждый уровень тонкой структуры $2J + 1$ -кратно вырожден по квантовому числу M_J . В магнитном поле уровни тонкой структуры расщепляются (эффект Зеемана⁶).

В качестве волновых функций нулевого приближения необходимо использовать базис $\{|JM_JLS\rangle\}$, в котором в §4 решалась задача об интервалах тонкой структуры атома при $\vec{\mathcal{H}} = 0$. В базисе $\{|JM_JLS\rangle\}$ сохраняются \hat{L}^2 , \hat{S}^2 , но не сохраняются \hat{L} и \hat{S} в силу их взаимодействия. Зато сохраняется «вектор» $\hat{\mathbf{J}}$ — единственный сохраняющийся «вектор» в этом случае.

Векторная схема $|JM_JLS\rangle$ -представления показана на [рис. 18.1](#). Имеет место прецессия векторов \mathbf{L} и \mathbf{S} вокруг сохраняющегося вектора $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, причем быстрая по сравнению с прецессией вектора \mathbf{J} в магнитном поле \mathcal{H} , т. к. поле — слабое в меру неравенства (18.6.1), которое эквивалентно

$$\Omega \ll \omega_{LS}, \quad (18.6.2)$$

где Ω — ларморовская частота прецессии \mathbf{J} в магнитном поле $\vec{\mathcal{H}}$.

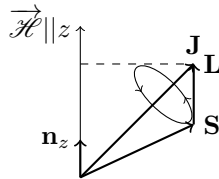


Рис. 18.1: К выводу эффекта Зеемана в слабом поле.

Тогда в первом порядке теории возмущений энергия электронов атома равна

$$E_{\mathcal{H}} = E^{(0)} + \Delta E_{\mathcal{H}}^{(1)},$$

⁶Питер Зееман (Pieter Zeeman, 1865-1943)

где

$$\Delta E_{\mathcal{H}}^{(1)} = \mu_B \langle JM_J LS | \underbrace{\widehat{L}_z + 2\widehat{S}_z}_{\widehat{J}_z + \widehat{S}_z} | JM_J LS \rangle \mathcal{H} = \mu_B \langle JM_J LS | \widehat{J}_z + \widehat{S}_z | JM_J LS \rangle \mathcal{H}$$

В базисе $\{|JM_J LS\rangle\}$

$$\langle JM_J LS | \widehat{J}_z + \widehat{S}_z | JM_J LS \rangle = g \langle JM_J LS | \widehat{J}_z | JM_J LS \rangle,$$

где g — фактор Ланде. Это утверждение доказывается строго с помощью теоремы Вигнера-Эккарта, мы же этого делать не будем, т. к. достаточно заметить, что это утверждение эквивалентно тому, что

$$\widehat{J}_z + \widehat{S}_z = g\widehat{J}_z$$

Последнее равенство уже вполне объяснимо, т. к. z -компоненту любого «вектора» $\widehat{\mathbf{A}}$ можно представить через таковую компоненту единственного сохраняющегося в системе «вектора» $\widehat{\mathbf{J}}$. Из $[\widehat{J}_z, \widehat{A}_z] = 0$ и следует, что

$$\widehat{A}_z = \widehat{J}_z + \widehat{S}_z = g\widehat{J}_z$$

Найдем g -фактор.

$$\begin{aligned}\widehat{J}_z &= \widehat{\mathbf{J}}\mathbf{n}_z, \\ \widehat{S}_z &= \widehat{\mathbf{S}}\mathbf{n}_z,\end{aligned}$$

тогда

$$(\widehat{\mathbf{J}} + \widehat{\mathbf{S}})\mathbf{n}_z = \widehat{J}_z + \widehat{S}_z = g\widehat{J}_z = g\widehat{\mathbf{J}}\mathbf{n}_z,$$

т. е. $\widehat{\mathbf{J}} + \widehat{\mathbf{S}} = g\widehat{\mathbf{J}}$, что тоже можно понять из векторной схемы сложения с неравенством (18.6.2). Отсюда: $\widehat{\mathbf{J}}^2 + \widehat{\mathbf{J}}\widehat{\mathbf{S}} = g\widehat{\mathbf{J}}^2$ или для квантовых средних $\langle JM_J LS | \widehat{\mathbf{J}}^2 + \widehat{\mathbf{J}}\widehat{\mathbf{S}} | JM_J LS \rangle = g \langle JM_J LS | \widehat{\mathbf{J}}^2 | JM_J LS \rangle$

В базисе $\{|JM_J LS\rangle\}$ имеем:

$$\langle \widehat{\mathbf{J}}^2 \rangle = J(J+1)$$

и из $\widehat{\mathbf{J}} - \widehat{\mathbf{S}} = \widehat{\mathbf{L}}$

$$\langle \widehat{\mathbf{J}}\widehat{\mathbf{S}} \rangle = \frac{1}{2}[J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)]$$

$$\boxed{g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}} \quad (18.6.3)$$

⁶Юджин Вигнер (Eugene Paul Wigner, 1902-1995); Карл Эккарт (Carl Henry Eckart, 1902-1973)

Следовательно,

$$\Delta E_{\mathcal{H}}^{(1)} = \mu_B g \langle JM_J LS | \hat{J}_z | JM_J LS \rangle \mathcal{H} = \boxed{\mu_B g M_J \mathcal{H} = \Delta E_{\mathcal{H}}^{(1)}} \quad (18.6.4)$$

При заданном J : $M_J = -J, -J+1, \dots, J$, т. е. $\Delta E_{\mathcal{H}}^{(1)}$ принимает $2J+1$ значение. Иными словами, магнитное поле полностью снимает вырождение уровней по направлениям момента $\hat{\mathbf{J}}$ (см. рис. 18.2).

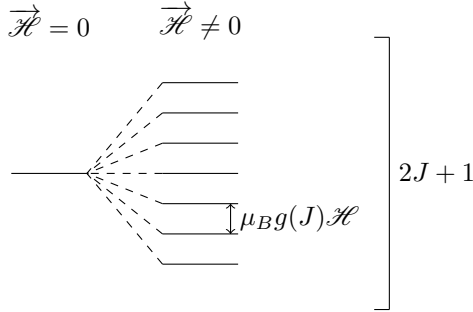


Рис. 18.2: Аномальный эффект Зеемана.

Интервалы между расщепленными подуровнями определяются фактором $\mu_B g(J) \mathcal{H}$, т. е. эти интервалы, вообще говоря, различны для уровней тонкой структуры с разными J . Чтобы подчеркнуть удивительность этого результата, говорят об *аномальном эффекте Зеемана*. Если по каким-либо причинам $g(J) = 1$, так что интервалы между состояниями равны $\mu_B \mathcal{H}$, то эффект Зеемана называют *нормальным*.

Эффект Зеемана был обнаружен при сравнении спектров излучения атомов в свободном состоянии и при наличии поля $\vec{\mathcal{H}}$. Если энергия электронов в атоме до излучения равна $E_1 = E_1^{(0)} + \mu_B g_1 M_{J_1} \mathcal{H}$, а после излучения равна $E_2 = E_2^{(0)} + \mu_B g_2 M_{J_2} \mathcal{H}$, то спектр излучаемых частот дается соотношением

$$\hbar\omega = E_1 - E_2 = (E_1^{(0)} - E_2^{(0)}) + \mu_B \mathcal{H} (g_1 M_{J_1} - g_2 M_{J_2}) \quad (18.6.5)$$

Спектр становится сложным (в формулу (18.6.5) входят также разные факторы Ланде). Среди частот оптических переходов в атоме, даваемых соотношением (18.6.5), экспериментально наблюдаются лишь частоты квантовых переходов, разрешенных *правилами отбора* (см. [4] §20.3):

$$\boxed{\Delta L = 0, \pm 1; \quad \Delta S = 0; \quad \Delta J = 0, \pm 1; \quad \Delta M_J = 0, \pm 1}$$

6.2 Сильное поле

Рассмотрим теперь случай сильного поля, когда

$$|E_J - E_{J-1}| \ll |V_{\mu_{\text{ат}} \mathcal{H}}| \ll \Delta E_T$$

Тогда при увеличении магнитного поля имеет место переход сложного эффекта Зеемана в простой (нормальный) эффект Зеемана или *эффект Пащенко-Бака*⁷ (1912 г).

В этом случае спин-орбитальным взаимодействием можно пренебречь, тогда уже сохраняются «векторы» $\hat{\mathbf{L}}$ и $\hat{\mathbf{S}}$, а стало быть, сохраняются и их проекции M_L и M_S на направление поля (ось z). Задачу надо решать в базисе $\{|LM_LSM_S\rangle\}$. С учетом (18.5.4) имеем:

$$\begin{aligned}\Delta E_{\mathcal{H}}^{(1)} &= \mu_B \langle LM_LSM_S | \hat{L}_z + 2\hat{S}_z | LM_LSM_S \rangle \mathcal{H} \\ \Delta E_{\mathcal{H}}^{(1)} &= \mu_B \mathcal{H} (M_L + 2M_S),\end{aligned}\tag{18.6.6}$$

где $M_L = -L, -L+1, \dots, L$; $M_S = -S, -S+1, \dots, S$.

Таким образом, согласно (18.6.6) в общем случае вырождение атомных уровней энергии с кратностью $(2L+1)(2S+1)$ снимается сильным магнитным полем лишь частично: остается комбинаторика перестановок значений проекций орбитального момента и полного спина при заданном значении $M_L + 2M_S$. Невырожденными являются низшее и высшее состояния. Спектр наблюдаемых частот:

$$\hbar\omega = E_1 - E_2 = (E_1^{(0)} - E_2^{(0)}) + \mu_B \mathcal{H} (\Delta M_L + 2\Delta M_S)\tag{18.6.7}$$

ограничен правилами отбора (см. [4] §20.3):

$\Delta L = 0, \pm 1; \quad \Delta S = 0; \quad \Delta M_L = 0, \pm 1; \quad \Delta M_S = 0$

⁷Фридрих Пашен (Friedrich Paschen, 1865-1947); Эрнст Эмиль Александр Бак (Ernst Emil Alexander Back, 1881-1959)

Глава 19

Теория рассеяния

§1. Постановка задачи рассеяния. Упругое рассеяние

Сформулируем задачу рассеяния. Пусть имеется поток падающих (свободных) нерелятивистских частиц, каждая из которых обладает импульсом $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ (см. [рис. 19.1](#)).

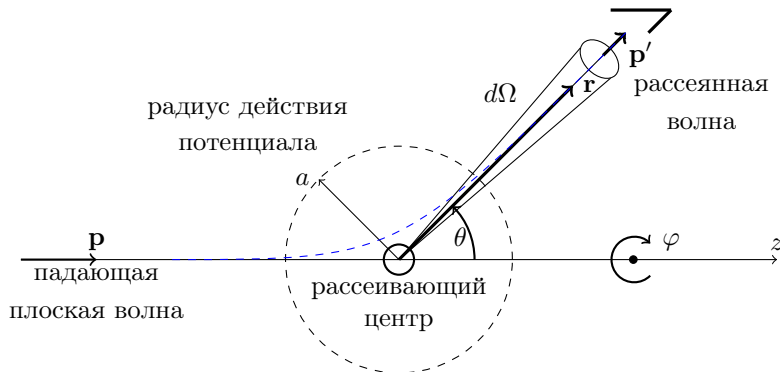


Рис. 19.1: Постановка задачи рассеяния.

Выберем начало координат в той области, где отличен от нуля рассеивающий потенциал. Предположим, что эта область ограничена радиусом a , так что

$$U(\mathbf{r}) \equiv 0, \text{ если } r > a$$

Подчеркнем, что внутри сферы радиуса a потенциал $U(\mathbf{r})$ имеет произвольную форму. Требуется найти зависимость потока рассеянных частиц от направления рассеяния.

Формально задача описывается уравнением Шрёдингера

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (19.1.1)$$

с гамильтонианом $\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + U(\mathbf{r})$. В случае, когда $E < 0$, речь идет о поиске связанных состояний. Напомним, что волновая функция частицы, находящейся в связанном состоянии, удовлетворяет граничному условию:

$$\psi(\mathbf{r}) \rightarrow 0 \text{ при } r \rightarrow \infty$$

В случае задачи рассеяния энергия фиксирована (задана) и положительна:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} > 0,$$

т. е. волновая функция $\psi(\mathbf{r})$, описывающая процесс рассеяния частицы на потенциале $U(\mathbf{r})$, принадлежит непрерывному спектру гамильтониана (19.1.1). Для состояний непрерывного спектра $\psi(\mathbf{r})$ необходимо конкретизировать граничные условия на бесконечности (асимптотику).

Будем считать рассеяние упругим, так как энергия до и после рассеяния одна и та же: $\frac{p^2}{2m} = \frac{p'^2}{2m}$, но вектор импульса \mathbf{p} поворачивается на угол θ (см. рис. 19.1), т. е.

$$\mathbf{p} \neq \mathbf{p}', \quad |\mathbf{p}| = |\mathbf{p}'| = \hbar k$$

На больших расстояниях, где потенциалом $U(\mathbf{r})$ можно пренебречь, волновая функция частицы представляет собой суперпозицию падающей плоской волны и рассеянной волны. Рассеянная волна на бесконечности является расходящейся сферической волной, т. к. любая ограниченная область по отношению к бесконечности может быть принята за точку. Следовательно, в асимптотике $r \rightarrow \infty$ волновая функция частицы в задаче рассеяния должна иметь вид:

$$\psi(\mathbf{r})|_{r \rightarrow \infty} \approx e^{i\mathbf{kr}} + f(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r}$$

Углы θ и φ — это полярный и азимутальный углы, которыми определяется направление радиус-вектора \mathbf{r} (см. рис. 19.1). Функцию $f(\theta, \varphi)$ называют *амплитудой рассеяния*. Для произвольного потенциала $U(\mathbf{r})$ амплитуда зависит от θ и φ , но если $U(\mathbf{r})$ — центрально-симметричное поле, то амплитуда от φ не зависит. Задача рассеяния с аксиальной симметрией имеет асимптотику:

$$\psi(\mathbf{r})|_{r \rightarrow \infty} \approx e^{i\mathbf{kr}} + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (19.1.2)$$

Волновые функции, имеющие асимптотический вид (19.1.2), мы будем называть волновыми функциями рассеяния, а задачу их отыскания — прямой задачей рассеяния.

§2. Амплитуда и сечение рассеяния

Амплитуда $f(\theta, \varphi)$ не является непосредственно измеряемой величиной. В экспериментах принято измерять *сечение рассеяния*. Регистрация рассеянных частиц под углами θ и φ осуществляется детектором, охватывающим телесный угол $d\Omega$ (см. рис. 19.1). Скорость счета детектора $\frac{dN}{dt}$ — это число частиц, попадающих в детектор в единицу времени.

Определение 1. *Плотность потока падающих частиц $\mathbf{j}_{\text{пад}}$ — число частиц, проходящих в единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную к пучку.*

Определение 2. *Отношение скорости счета детектора к плотности потока падающих частиц называется эффективным сечением (или просто сечением) рассеяния:*

$$d\sigma = \frac{1}{j_{\text{пад}}} \frac{dN}{dt}, \quad (19.2.1)$$

$$\text{где } [d\sigma] = \left[\frac{1}{\text{сек}} : \frac{1}{\text{сек} \cdot \text{см}^2} \right] = [\text{см}^2].$$

С другой стороны, скорость счета детектора дается выражением:

$$\frac{dN}{dt} = j_{\text{рас}} r^2 d\Omega,$$

где $j_{\text{рас}}$ — плотность потока рассеянных частиц. Тогда сечение рассеяния (19.2.1) можно записать в виде:

$$d\sigma = \frac{j_{\text{рас}}}{j_{\text{пад}}} r^2 d\Omega \quad (19.2.2)$$

Определение (19.2.2) применимо не только в классической, но и в квантовой механике. Действительно, классическая плотность потока частиц в пучке пропорциональна плотности потока вероятности одной частицы в квантовой механике:

$$\mathbf{j} = -\frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \quad (\text{см. §1 главы V})$$

Для падающей волны с единичной амплитудой e^{ikz} плотность потока вероятности $j_{\text{пад}} = v$ (см. §1 главы V) направлена по оси z , а в расходящейся сферической волне с плотностью вероятности $\rho_{\text{рас}} = \frac{|f(\theta)|^2}{r^2}$ плотность потока вероятности $j_{\text{рас}} = \rho_{\text{рас}} v = v \frac{|f(\theta)|^2}{r^2}$ направлена по радиусу. Поэтому дифференциальное сечение рассеяния равно

$$\boxed{\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2} \quad (19.2.3)$$

Таким образом, решение задачи упругого рассеяния сводится к нахождению амплитуды рассеяния $f(\theta)$.

§3. Функция Грина задачи рассеяния. Интегральное уравнение задачи рассеяния

Дифференциальное уравнение Шрёдингера для задачи рассеяния выглядит следующим образом:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(\mathbf{r})\right)\psi(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\psi(\mathbf{r})$$

Домножение обеих частей уравнения на $\frac{2m}{\hbar^2}$ и перегруппировка слагаемых дает:

$$(\Delta + k^2)\psi(\mathbf{r}) = \frac{2m}{\hbar^2}U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$$

Ищем решение этого уравнения в виде суммы общего решения однородного уравнения

$$(\Delta + k^2)\psi_0(\mathbf{r}) = 0$$

и частного решения неоднородного уравнения

$$(\Delta + k^2)\psi_1(\mathbf{r}) = \frac{2m}{\hbar^2}U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}),$$

то есть $\psi(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) + \psi_1(\mathbf{r})$.

Для нахождения частного решения воспользуемся функцией Грина¹, $G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, которая по определению представляет собой решение следующего уравнения:

$$(\Delta_{\mathbf{r}} + k^2)G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \equiv \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (19.3.1)$$

где \mathbf{r}' характеризует точку источника, а \mathbf{r} — точку наблюдения. Легко видеть, что

$$\psi_1(\mathbf{r}) = \int G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \frac{2mU(\mathbf{r}')}{\hbar^2} \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$

В самом деле, действуя оператором $(\Delta + k^2)$ на обе части последнего соотношения, получаем:

$$(\Delta + k^2)\psi_1(\mathbf{r}) = \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \frac{2mU(\mathbf{r}')}{\hbar^2} \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \frac{2mU(\mathbf{r})}{\hbar^2} \psi(\mathbf{r})$$

Найдем явное выражение для функции Грина. В теории поля уже находили функцию Грина волнового уравнения (19.3.1) с правой частью

¹Джордж Грин (George Green, 1793-1841)

$-4\pi\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$. Поэтому функцией Грина, удовлетворяющей асимптотике (19.1.2), будет

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = -\frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

Общее решение уравнение Шрёдингера принимает вид

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) - \frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \int \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} U(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$

Это решение является формальным. В самом деле, под знаком интеграла в правой части стоит та же неизвестная функция $\psi(\mathbf{r})$, что и в левой части. Поэтому правильнее было бы сказать, что мы выполнили переход от дифференциального уравнения Шрёдингера к эквивалентному интегральному уравнению.

Заметим, что подынтегральное выражение в правой части отлично от нуля только в области, где $r' < a$. Следовательно,

$$r' < a \ll r \text{ при } r \rightarrow \infty,$$

т. е. при переходе к асимптотике $r \rightarrow \infty$ возникает малый параметр $\frac{r'}{r} \ll 1$. Разложение по этому малому параметру дает

$$|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \approx r - \mathbf{r}' \cdot \mathbf{n}, \text{ где } \mathbf{n} = \frac{\mathbf{r}}{r} \text{ (см. рис. 19.1)}$$

и

$$\frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \approx \frac{e^{ikr - i\mathbf{k}\mathbf{r}'\cdot\mathbf{n}}}{r}$$

Итак, волновая функция $\psi(\mathbf{r})$ в асимптотике принимает вид

$$\psi(\mathbf{r})|_{r \rightarrow \infty} \approx \psi_0(\mathbf{r}) - \frac{e^{ikr}}{r} \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int e^{-i\mathbf{k}\mathbf{n}\mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$

Ранее мы предположили, что волновая функция должна иметь следующую асимптотику:

$$\psi(\mathbf{r})|_{r \rightarrow \infty} \approx e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + f(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r}$$

Легко видеть, что, взяв в качестве решения $\psi_0(\mathbf{r})$ однородного уравнения плоскую волну,

$$\psi_0(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}},$$

мы получаем точно то, что и ожидали. При этом амплитуда рассеяния определяется следующей формулой:

$$f(\theta, \varphi) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int e^{-i\mathbf{k}\mathbf{n}\mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$

Таким образом, мы осуществили переход от исходного дифференциального уравнения Шрёдингера к интегральному уравнению

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} U(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (19.3.2)$$

В асимптотике $r \rightarrow \infty$ решение этого уравнения имеет требуемый вид. Уравнение (19.3.2) называют интегральным уравнением задачи рассеяния.

§4. Приближение Борна. Критерии применимости борновского приближения

Если потенциал $U(\mathbf{r})$ является малым возмущением, то можно искать волновую функцию как разложение в ряд по степеням малого параметра U :

$$\psi = \psi^{(0)} + \psi^{(1)} + \dots + \psi^{(n)} + \dots \quad (19.4.1)$$

При использовании n членов разложения помимо $\psi^{(0)}$ говорят об n -ом борновском приближении, а при $n = 1$ говорят о первом борновском приближении (или просто борновском приближении). Из (19.3.2) следует, что $\psi^{(0)} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ и

$$\psi^{(1)}(\mathbf{r}) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} U(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}'} d\mathbf{r}' \quad (19.4.2)$$

Тогда для амплитуды рассеяния в борновском приближении получаем

$$f(\theta, \varphi) \approx -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int e^{-i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$

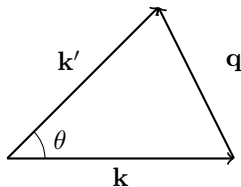


Рис. 19.2:

Здесь $\mathbf{k}' = k\mathbf{n}$ — волновой вектор рассеянной частицы. Вводя вектор $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ (см. рис. 19.2) — вектор переданного частице рассеивающим центром импульса (в единицах \hbar), запишем последнее равенство в виде:

$$f(\theta, \varphi) \approx -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (19.4.3)$$

где $q = 2k \sin \frac{\theta}{2}$. Если U — сферически симметричная функция, $U(\mathbf{r}') = U(r')$, то из (19.4.3), проводя интегрирование по углам, окончательно получим:

$$f(\theta) \approx -\frac{2m}{\hbar^2} \int_0^\infty \frac{\sin qr}{qr} U(r) r^2 dr \quad (19.4.4)$$

Выясним теперь условия, при которых формула (19.4.4) применима. Критерий применимости борновского приближения выглядит как

$$|\psi^{(1)}| \ll |\psi^{(0)}| = 1 \quad (19.4.5)$$

Вычисляя в (19.4.2) функцию $\psi^{(1)}(\mathbf{r})$ в наиболее «опасной» точке $r = 0$ в смысле нарушения неравенства (19.4.5), получаем:

$$\frac{m}{2\pi\hbar^2} \left| \int \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}'}}{r'} U(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}'} d\mathbf{r}' \right| \ll 1$$

или для сферически симметричного потенциала $U(r')$

$$\left| \frac{m}{\hbar^2 k} \int_0^a (1 - e^{2ikr'}) U(r') dr' \right| \ll 1 \quad (19.4.6)$$

Далее возможны два случая.

1. *Медленные частицы*, для которых $ka \ll 1$. В (19.4.6) $1 - e^{2ikr'} \approx -2ikr'$ и критерий применимости имеет вид:

$$\underbrace{\frac{m}{\hbar^2} \left| \int_0^a r' U(r') dr' \right|}_{\sim a^2 U_0} \sim \frac{mU_0 a^2}{\hbar^2} \ll 1 \text{ или } U_0 \ll \frac{\hbar^2}{ma^2},$$

где U_0 — характерный масштаб потенциальной энергии.

2. *Быстрые частицы*, для которых $ka \gg 1$. В этом случае под знаком интеграла (19.4.6) присутствует быстро осциллирующая экспонента, которая зануляет часть интеграла, и критерий применимости обретает форму записи:

$$\underbrace{\frac{m}{\hbar^2 k} \left| \int_0^a U(r') dr' \right|}_{\sim a U_0} \sim \frac{mU_0 a}{\hbar^2 k} = \frac{mU_0 a^2}{\hbar^2 (ka)} \ll 1 \text{ или } U_0 \ll \frac{\hbar^2}{ma^2} ka$$

Так как $ka \gg 1$, то это условие оказывается более слабым ограничением на величину взаимодействия U_0 , чем условие для медленных частиц.

Приложение А

Задания первого семестра

Задание 1

Упражнения

У1.1.1 Найти операторы эрмитово сопряжённые и обратные по отношению к операторам: (а) инверсии \hat{I} и (б) трансляции \hat{T}_a .

У1.1.2 Доказать, что операторы координаты, импульса и энергии эрмитовы.

У1.1.3 Доказать, что оператор $\hat{A}^\dagger \hat{A}$ является эрмитовым (при любом \hat{A}) и $\langle \psi | \hat{A}^\dagger \hat{A} | \psi \rangle \geq 0$ (при любом ψ).

У1.1.4 Найти собственные значения и собственные функции оператора инверсии \hat{I} .

У1.1.5 Найти собственные значения и собственные функции оператора трансляции \hat{T}_a .

У1.1.6 Убедитесь в справедливости следующих соотношений:

$$\begin{aligned} [\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] &= \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} \\ [\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] &= \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} \end{aligned}$$

У1.1.7 Раскройте следующие коммутаторы:

$$[\hat{x}, \hat{p}_x^2], \quad [U(x), \hat{p}_x] \quad \left[\hat{T}_a, \hat{x} \right] \quad \left[\hat{T}_a, \hat{p}_x \right]$$

У1.1.8 Найти явный вид оператора $e^{i\varphi\hat{I}}$.

У1.1.9 Получить разложение

$$e^{\xi \hat{A}} \hat{B} e^{-\xi \hat{A}} = \hat{B} + \xi [\hat{A}, \hat{B}] + \frac{1}{2!} \xi^2 (\hat{A}, (\hat{A}, \hat{B})) + \dots$$

У1.1.10 Упростить выражение

$$e^{i\mathbf{a}\hat{\mathbf{p}}/\hbar} U(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{a}\hat{\mathbf{p}}/\hbar}$$

где \mathbf{a} – постоянный вектор.

Задачи

З1.1.1 Частица массы m движется в одномерном потенциальном «ящике» с бесконечно высокими стенками:

$$U(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < a \\ +\infty, & x < 0, x > a \end{cases}$$

Найти уровни энергии E_n и волновые функции $\psi_n(x)$ стационарных состояний. Вычислить средние значения $\langle x \rangle$, $\langle p \rangle$, $\langle (\Delta x)^2 \rangle$ и $\langle (\Delta p)^2 \rangle$ для n -го стационарного состояния. Обсудить величину $\langle (\Delta x)^2 \rangle \langle (\Delta p)^2 \rangle$ в связи с соотношением неопределённостей.

Нарисуйте траектории движения классической частицы в фазовом пространстве (x, p) , отвечающие энергиям E_n . Исследуйте, как меняется площадь в фазовом пространстве, охватываемая каждой такой траекторией при переходе из одного стационарного состояния к другому (соответствующее приращение площади называют «фазовым объектом, приходящимся на одно квантовое состояние»).

З1.1.2 Частица массы m совершает финитное движение в одномерной «прямоугольной» потенциальной яме конечной глубины:

$$U(x) = \begin{cases} -U_0, & |x| < a, \\ 0, & |x| > a. \end{cases}$$

Найти уровни энергии E_n и волновые функции $\psi_n(x)$ стационарных состояний. Исследуйте, существуют ли связанные состояния в «прямоугольной» потенциальной яме фиксированной ширины $2a$, если $U_0 \rightarrow 0$. Согласуется ли результат с соотношением неопределенностей? Воспользуйтесь полученными результатами для оценки числа уровней электрона в металлическом образце (глубина потенциала $U_0 = 10$ эВ примерно равна работе выхода), если (а) $a = 0.1$ нм («атом»); (б) $a = 10$ нм («наночастица»); (в) $a = 1$ см («макроскопический образец»).

31.1.3 Найти уровни энергии и волновые функции стационарных состояний для частицы массы m в одномерной потенциальной яме следующего вида:

$$U(x) = \begin{cases} +\infty, & x < 0 \\ -U_0, & 0 < x < a, \\ 0, & x > a \end{cases}$$

Что здесь можно сказать о связанных состояниях при фиксированном a и $U_0 \rightarrow 0$?

31.1.4 Частица массы m совершает финитное движение в одномерной модельной потенциальной яме, вид которой может быть представлен δ -функцией:

$$U(x) = -\frac{\hbar^2 \kappa_0}{m} \delta(x)$$

где κ_0 – параметр ямы. Покажите, что в этой яме имеется только одно связанное состояние; найдите энергию уровня и волновую функцию частицы в координатном представлении. Вычислить $\langle x \rangle$, $\langle p \rangle$, $\langle (\Delta x)^2 \rangle$ и $\langle (\Delta p)^2 \rangle$ в этом состоянии.

31.1.5 Частица массы m находится в связанном состоянии в δ -потенциале (см. 31.1.4). В момент $t = 0$ происходит мгновенное изменение параметра ямы от κ_0 до κ_1 . Найти вероятность «ионизации». Обсудить эволюцию волновой функции частицы сразу после ионизации в случае, когда $\kappa_1 = 0$.

31.1.6 Частица массы m движется в одномерном потенциальном поле вида

$$U(x) = \begin{cases} +\infty, & x < 0, \\ -A\delta(x-a), & x > 0. \end{cases}$$

Найти зависимость числа связанных состояний от параметров a и A .

31.1.7 Частица массы m совершает финитное движение в одномерном потенциальном поле вида

$$U(x) = -\frac{\hbar^2 \kappa_0}{m} (\delta(x+a) + \delta(x-a))$$

где κ_0 – параметр потенциала. Найти энергии уровней и волновые функции стационарных состояний. Как зависит число связанных состояний от параметров a и κ_0

Рассматривая эту задачу как модель молекулярного иона водорода H_2 , исследуйте зависимость энергий уровней от a при фиксированном κ_0 .

31.1.8 Покажите, что в случае $\kappa_0 a \gg 1$ в 31.1.7 связанные состояния представляют собой дуплет близко расположенных уровней. Обсудить связь со структурой низколежащих уровней молекулы аммиака NH_3 . В этом же пределе $\kappa_0 a \gg 1$ найдите вероятность нахождения частицы в момент t в правой яме ($x = a$), если при $t = 0$ она находилась в левой яме ($x = -a$).

31.1.9 Частица массы m движется в одномерном потенциальном поле вида

$$U(x) = \begin{cases} A\delta(x), & |x| < a, \\ +\infty, & |x| > a. \end{cases}$$

где $A > 0$. Найти энергии уровней и волновые функции стационарных состояний. В случае, когда $maA/\hbar^2 \gg 1$, исследуйте положения уровней в нижней части спектра.

31.1.10 Частица массы m движется в одномерном потенциальном поле вида

$$U(x) = -\frac{\hbar^2 \kappa_0}{m} \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} \delta(x - na)$$

где κ_0 и a – параметры потенциала. Исследуйте, при каких отрицательных и положительных энергиях E частицы такое движение возможно. Покажите, что имеются зоны «разрешённых» и «запрещённых» энергий.

Исследуйте, что происходит с ширинами зон в предельных случаях $\kappa_0 a \gg 1$ (сильная связь) и $\kappa_0 a \ll 1$ (слабая связь).

31.1.11 Пусть в некоторый фиксированный момент t состояние частицы массы m описывается волновой функцией $\psi_0(x)$ такой, что $\langle x \rangle = x_0$, $\langle p \rangle = p_0$, а произведение неопределённостей координаты и импульса этой частицы принимает минимальное значение, т.е.

$$\langle (\hat{x} - x_0)^2 \rangle \langle (\hat{p} - p_0)^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{4}$$

Состояние частицы, которое описывается такой волновой функцией $\psi_0(x)$ называется «когерентным». Докажите, что

$$\psi_0(x) = \frac{1}{(2\pi\sigma_x^2)^{1/4}} e^{i\frac{p_0 x}{\hbar} - \frac{(x-x_0)^2}{4\sigma_x^2}}, \quad \sigma_x^2 \equiv \langle (\hat{x} - x_0)^2 \rangle$$

Исследуйте, как меняется во времени волновая функция свободной частицы $\Psi(x, t)$ (и $|\Psi(x, t)|^2$), если $\Psi(x, 0) = \psi_0(x)$.

31.1.12 Частица массы m свободно движется вдоль оси x с энергией E и в области $x > 0$ попадает в область действия потенциала, который имеет вид: (а) прямоугольной потенциальной ямы ширины a и глубины U_0 , (б) прямоугольного потенциального барьера ширины a и высоты U_0 . Найдите коэффициенты прохождения $T(E)$ и отражения $R(E)$ частицы от указанных потенциалов; нарисуйте графики. Существуют ли энергии, при которых ямы и барьеры полностью прозрачны для падающих частиц? Если «да», то сформулируйте, чем определяются эти энергии.

В случае потенциальной ямы предложите способ оценки энергии E_0 , выше которой квантовые ответы практически совпадают с классическими. Какова эта энергия при прохождении электрона сквозь наноскопический слой металла: $a = 10$ нм и $U_0 = 10$ эВ?

31.1.13 Частица массы m свободно движется вдоль оси x с энергией E и попадает в область действия δ -потенциала (см. 31.1.4). Найдите коэффициенты прохождения $T(E)$ и отражения $R(E)$ частицы; нарисуйте графики.

Задание 2

Упражнения

У1.2.1 Как выглядят в импульсном представлении операторы координаты и импульса?

У1.2.2 Воспользовавшись операторами понижения и повышения, \hat{a} и \hat{a}^\dagger , найти средние значения операторов \hat{x}^2 , \hat{x}^4 и \hat{x}^{2k+1} , а также \hat{p}^2 , \hat{p}^4 и \hat{p}^{2k+1} в n -м стационарном состоянии линейного гармонического осциллятора. Обсудить величину $\langle x^2 \rangle \langle p^2 \rangle$ в связи с соотношением неопределённости.

У1.2.3 Найти явный вид операторов понижения и повышения, $\hat{a}(t)$ и $\hat{a}^\dagger(t)$ для линейного гармонического осциллятора в представлении Гайзенберга.

У1.2.4 Доказать эрмитовость оператора орбитального момента.

У1.2.5 Раскройте следующие коммутаторы:

$$\begin{aligned} & [\hat{l}_i, x_j], \quad [\hat{l}_i, \hat{p}_j], \quad [\hat{l}_i, \hat{l}_j], \quad [\hat{l}_i, \hat{\mathbf{p}}^2], \quad [\hat{l}_i, (\mathbf{r}\hat{\mathbf{p}})], \\ & [\hat{l}_i, U(r)], \quad [\hat{l}_z, U(\rho)] \quad (\rho = \sqrt{x^2 + y^2}), \quad [\hat{l}_i, \mathbf{l}^2] \end{aligned}$$

У1.2.6 Воспользовавшись явным видом матриц Паули, доказать справедливость следующих соотношений:

$$\sigma_k \sigma_l = \delta_{kl} + i e_{klm} \sigma_m$$

$$(\sigma \mathbf{A})(\sigma \mathbf{B}) = (\mathbf{AB}) + i(\sigma [\mathbf{A} \times \mathbf{B}])$$

где \mathbf{A} и \mathbf{B} – произвольные векторы.

У1.2.7 Найти явный вид оператора $e^{i\alpha(\sigma \mathbf{n})}$

У1.2.8 Построить матрицы операторов углового момента $\hat{j}_x, \hat{j}_y, \hat{j}_z$, а также \hat{j}^2, \hat{j}_+ и \hat{j}_- для квантовой системы с угловым моментом $j = 1$. Как выглядят собственные векторы операторов \hat{j}^2 и \hat{j}_z ?

У1.2.9 Найти собственные значения и собственные векторы спинового оператора $\hat{j}_n = (\hat{\mathbf{j}}\mathbf{n})$ для квантовой системы с угловым моментом $j = 1$.

У1.2.10 Эрмитовый оператор с дискретным спектром $\hat{f}(\lambda)$ зависит от параметра λ . Соответственно собственные значения $f_n(\lambda)$ и собственные векторы $|n(\lambda)\rangle$ этого оператора также зависят от λ . Доказать следующее соотношение:

$$\frac{\partial f_n(\lambda)}{\partial \lambda} = \left\langle n \left| \frac{\partial \hat{f}(\lambda)}{\partial \lambda} \right| n \right\rangle$$

У1.2.11 Потенциальная энергия взаимодействия двух частиц с массами m_1 и m_2 , $U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$, зависит только от расстояния между частицами. Запишите стационарное уравнение Шрёдингера, определяющее волновую функцию состояния этих частиц с определённой энергией E . Покажите, что для решения этого уравнения удобно воспользоваться следующими переменными:

$$\mathbf{R} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}, \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$$

Какой вид принимает при этом волновая функция $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$?

У1.2.12 Релятивистские поправки к энергии стационарного состояния $|nlm\rangle$ атома водорода определяются средними значениями операторов $\hat{\mathbf{p}}^4$ и $1/r^3$. Найти эти средние значения, а также средние значения операторов $1/r$ и $1/r^2$ в состоянии $|nlm\rangle$.

Задачи

31.2.1 ...

Приложение В

Задания второго семестра

Задание 1

Упражнения

У2.1.1 ...

Задачи

З2.1.1 ...

Приложение С

Сохранение векторного оператора Рунге-Ленца

*Говорит как-то Лифшиц Ландау:
— Что делать? Я целую тетрадь выкладок потерял в трамвае!
— Да ничего страшного, напишем как всегда:
«откуда очевидно...»*

Народный юмор

В квантовой механике оператор интеграла движения коммутирует с независимым явно от времени гамильтонианом. В кулоновском поле имеет место сохранение векторного оператора Рунге-Ленца $\hat{\mathbf{A}}$, т.е. $[\hat{H}, \hat{\mathbf{A}}] = 0$. Учебные пособия, в частности «Квантовая механика» Ландау и Лифшица, приводят данный факт без доказательства, с указанием, что это «легко проверяется»¹, чему посвящено это приложение.

Утверждение.

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2} - \frac{Z}{r} \Big|_{Z=1} \equiv \frac{1}{2} \left(\hat{\mathbf{p}}^2 - \frac{2}{r} \right) \quad (1)$$

$$\hat{\mathbf{A}} = \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r} + \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{l}} \times \hat{\mathbf{p}}) - \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{l}}) \quad (2)$$

$$\hat{\mathbf{r}} = r_i \quad \hat{\mathbf{p}} = -i \frac{\partial}{\partial r_i} \quad \mathbf{l} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$$

Доказать, что $[\hat{H}, \hat{\mathbf{A}}] = 0$

¹Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика (нерелятивистская теория). — Физматлит, 2002. — 808 с. — («Теоретическая физика», том III), §36, пункт «Природа кулонова вырождения»

Доказательство. Из У1.1.6:

$$\begin{aligned} [\widehat{A}\widehat{B}, \widehat{C}] &= \widehat{A}[\widehat{B}, \widehat{C}] + [\widehat{A}, \widehat{C}]\widehat{B} \\ [\widehat{A}, \widehat{B}\widehat{C}] &= \widehat{B}[\widehat{A}, \widehat{C}] + [\widehat{A}, \widehat{B}]\widehat{C} \end{aligned} \quad (3)$$

Вычислим некоторые коммутаторы и произведения, которые будут необходимы при доказательстве главной задачи

$$\begin{aligned} \left[\widehat{p}_i, \frac{1}{r} \right] \bullet &= \left[\widehat{p}_i, \frac{1}{\sqrt{r_m r^m}} \right] \bullet = \\ &= -\mathbf{i} \frac{\partial}{\partial r_i} \left(\frac{1}{\sqrt{r_m r^m}} \bullet \right) + \frac{1}{\sqrt{r_m r^m}} \mathbf{i} \frac{\partial \bullet}{\partial r_i} = \mathbf{i} \frac{\widehat{r}_i}{(\sqrt{r_m r^m})^3} \bullet = \mathbf{i} \frac{\widehat{r}_i}{r^3} \bullet \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \left[\frac{1}{r}, \widehat{\mathbf{l}} \right] &= \left[\frac{1}{r}, \widehat{\mathbf{r}} \times \widehat{\mathbf{p}} \right] = \varepsilon_{ijk} \left[\frac{1}{r}, \widehat{r}_j \widehat{p}_k \right] = \\ &= \varepsilon_{ijk} \left(\widehat{r}_j \left[\frac{1}{r}, \widehat{p}_k \right] - \underbrace{\left[\frac{1}{r}, \widehat{r}_j \right] \widehat{p}_k}_{=0} \right) \Bigg|_{(4)} = -\mathbf{i} \varepsilon_{ijk} \widehat{r}_j \frac{\widehat{r}_k}{r^3} = 0 \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \left[\frac{1}{r^3}, \widehat{p}_k \right] \bullet &= \frac{1}{(\sqrt{r_m r^m})^3} \mathbf{i} \frac{\partial \bullet}{\partial r_k} + \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial r_k} \left(\frac{1}{(\sqrt{r_m r^m})^3} \bullet \right) = \\ &= -\mathbf{i} \frac{3 \cdot 2\widehat{r}_k}{2(\sqrt{r_m r^m})^5} \bullet = -\mathbf{i} \frac{3\widehat{r}_k}{r^5} \bullet \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \left[\frac{1}{r^3}, \widehat{\mathbf{l}} \right] &= \left[\frac{1}{r^3}, \widehat{\mathbf{r}} \times \widehat{\mathbf{p}} \right] = \varepsilon_{ijk} \left[\frac{1}{r^3}, \widehat{r}_j \widehat{p}_k \right] = \\ &= \varepsilon_{ijk} \left(\widehat{r}_j \left[\frac{1}{r^3}, \widehat{p}_k \right] - \underbrace{\left[\frac{1}{r^3}, \widehat{r}_j \right] \widehat{p}_k}_{=0} \right) \Bigg|_{(6)} = -3\mathbf{i} \varepsilon_{ijk} \widehat{r}_j \frac{\widehat{r}_k}{r^5} = 0 \end{aligned} \quad (7)$$

$$\left[\widehat{p}_i, \frac{\widehat{r}_j}{r} \right] = \widehat{r}_j \left[\widehat{p}_i, \frac{1}{r} \right] + [\widehat{p}_i, \widehat{r}_j] \frac{1}{r} = \mathbf{i} \left(\frac{\widehat{r}_i \widehat{r}_j}{r^3} - \frac{\delta_{ij}}{r} \right) \quad (8)$$

$$(\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{l}})_i = \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{abk} \hat{r}_j \hat{r}_a \hat{p}_b = \hat{r}_j \hat{r}_i \hat{p}_k - \hat{r}_j \hat{r}_j \hat{p}_i = \hat{r}_i (\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) - r^2 \hat{p}_i \quad (9)$$

$$\begin{aligned} (\hat{\mathbf{l}} \times \hat{\mathbf{r}})_i &= \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{jab} \hat{r}_a \hat{p}_b \hat{r}_k = -\varepsilon_{ikj} \varepsilon_{abj} \hat{r}_a \hat{p}_b \hat{r}_k = \\ &= -(\delta_{ia} \delta_{kb} - \delta_{ib} \delta_{ka}) \hat{r}_a \hat{p}_b \hat{r}_k = -\hat{r}_i \hat{p}_k \hat{r}_k + \hat{r}_k \hat{p}_i \hat{r}_k = -\hat{r}_i (\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{r}}) + r^2 \hat{p}_i - i \hat{r}_i \end{aligned} \quad (10)$$

Распишем искомый коммутатор:

$$\begin{aligned} [\hat{H}, \hat{\mathbf{A}}] &= \left[\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2} - \frac{1}{r} \right), \left(\frac{\hat{\mathbf{r}}}{r} + \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{l}} \times \hat{\mathbf{p}}) - \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{l}}) \right) \right] = \\ &= \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2}, \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{l}} \times \hat{\mathbf{p}}) \right] - \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2}, \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{l}}) \right] + \left[-\frac{1}{r}, \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r} \right] + \\ &\quad + \left[-\frac{1}{r}, \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{l}} \times \hat{\mathbf{p}} - \hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{l}}) \right] + \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2}, \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r} \right] \end{aligned}$$

Вычислим каждый из коммутаторов отдельно:

$$\begin{aligned} \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2}, \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{l}} \times \hat{\mathbf{p}}) \right] &= -\frac{1}{4} [(\hat{\mathbf{l}} \times \hat{\mathbf{p}}), \hat{\mathbf{p}}^2] = -\frac{1}{4} \varepsilon_{ijk} \left[\hat{l}_j \hat{p}_k, \hat{p}_m^2 \right] \Big|_{(5)} = \\ &= -\frac{1}{4} \varepsilon_{ijk} \hat{l}_j [\hat{p}_k, \hat{p}_m^2] - \frac{1}{4} \varepsilon_{ijk} \underbrace{[\hat{l}_j, \hat{p}_m^2]}_{=0} \hat{p}_k = \\ &= -\frac{1}{4} \varepsilon_{ijk} \hat{l}_j (\hat{p}_r [\hat{p}_k, \hat{p}_m] - [\hat{p}_k, \hat{p}_m] \hat{p}_r) = 0 \end{aligned} \quad (11)$$

$$\left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2}, \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{l}}) \right] = 0 \quad (\text{доказывается аналогично}) \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \left[-\frac{1}{r}, \frac{\hat{r}_i}{r} \right] &= \left[-\frac{1}{\sqrt{r_k r^k}}, \frac{\hat{r}_i}{\sqrt{r_m r^m}} \right] = \\ &= -\frac{\hat{r}_i}{r_k r^k} + \frac{\hat{r}_i}{\sqrt{r_m r^m}} \frac{1}{\sqrt{r_k r^k}} = -\frac{\hat{r}_i}{r_k r^k} + \frac{\hat{r}_i}{r_k r^k} = 0 \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned}
& - \left[\frac{1}{r}, \left(\hat{\mathbf{l}} \times \hat{\mathbf{p}} - \hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{l}} \right) \right] = -\varepsilon_{ijk} \left[\frac{1}{r}, \hat{l}_i \hat{p}_j + \hat{p}_j \hat{l}_i \right] = \\
& = -\varepsilon_{ijk} \left(\left[\frac{1}{r}, \hat{l}_i \hat{p}_j \right] + \left[\frac{1}{r}, \hat{p}_j \hat{l}_i \right] \right) = \\
& = -\varepsilon_{ijk} \left(\hat{l}_i \left[\frac{1}{r}, \hat{p}_j \right] + \underbrace{\left[\frac{1}{r}, \hat{l}_i \right]}_{=0} \hat{p}_j + \hat{p}_j \underbrace{\left[\frac{1}{r}, \hat{l}_i \right]}_{=0} + \left[\frac{1}{r}, \hat{p}_j \right] \hat{l}_i \right) = \\
& = -\varepsilon_{ijk} \left(\hat{l}_i \left[\frac{1}{r}, \hat{p}_j \right] + \left[\frac{1}{r}, \hat{p}_j \right] \hat{l}_i \right) \Big|_{(4)} = \varepsilon_{ijk} \left(\hat{l}_i \frac{\mathbf{i} \hat{r}_j}{r^3} + \frac{\mathbf{i} \hat{r}_j}{r^3} \hat{l}_i \right) = \\
& = \frac{\mathbf{i}}{r^3} \left((\hat{\mathbf{l}} \times \hat{\mathbf{r}}) - (\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{l}}) \right) \Big|_{(9), (10)} = \frac{\mathbf{i}}{r^3} (2r^2 \hat{p}_i - \hat{r}_i (\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{r}}) - \mathbf{i} \hat{r}_i - \hat{r}_i (\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}))
\end{aligned} \tag{14}$$

$$\begin{aligned}
& \left[\hat{\mathbf{p}}^2, \frac{\hat{r}_j}{r} \right] = \hat{p}_i \left[\hat{p}_i, \frac{\hat{r}_j}{r} \right] + \left[\hat{p}_i, \frac{\hat{r}_j}{r} \right] \hat{p}_i \Big|_{(8)} = \\
& = \mathbf{i} \hat{p}_i \left(\frac{\hat{r}_i \hat{r}_j}{r^3} - \frac{\delta_{ij}}{r} \right) + \mathbf{i} \left(\frac{\hat{r}_i \hat{r}_j}{r^3} - \frac{\delta_{ij}}{r} \right) \hat{p}_i = \\
& = \mathbf{i} \left(\hat{p}_i \frac{\hat{r}_i \hat{r}_j}{r^3} - \hat{p}_j \frac{1}{r} + \frac{\hat{r}_i \hat{r}_j}{r^3} \hat{p}_i - \frac{1}{r} \hat{p}_j \right) = \\
& = \mathbf{i} \left((\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{r}}) \frac{\hat{r}_j}{r^3} + \mathbf{i} \frac{\hat{r}_i}{r^3} - \frac{1}{r} \hat{p}_j + \frac{\hat{r}_j}{r^3} (\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) - \frac{1}{r} \hat{p}_j \right) = \\
& = \frac{\mathbf{i}}{r^3} (-2r^2 \hat{p}_i + \hat{r}_i (\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{r}}) + \mathbf{i} \hat{r}_i + \hat{r}_i (\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}))
\end{aligned} \tag{15}$$

Следовательно:

$$\begin{aligned}
[\hat{H}, \hat{\mathbf{A}}] &= \frac{\mathbf{i}}{2r^3} (2r^2 \hat{p}_i - \hat{r}_i (\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{r}}) - \mathbf{i} \hat{r}_i - \hat{r}_i (\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}})) + \\
&+ \frac{\mathbf{i}}{2r^3} (-2r^2 \hat{p}_i + \hat{r}_i (\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{r}}) + \mathbf{i} \hat{r}_i + \hat{r}_i (\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}})) = 0
\end{aligned}$$

■

Литература

1. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. Нерелятивистская теория. — М.: Физматлит, 2001.
2. *Мессиа А.* Квантовая механика. — М.: Наука, 1978.
3. *Давыдов А.С.* Квантовая механика. — М.: Наука, 1973.
4. *Белоусов Ю.М.* Курс квантовой механики. — М.: МФТИ, 2006.
5. *Шифф Л.* Квантовая механика. — М.: ИЛ, 1967.
6. *Елютин П.В., Кривченко В.Д.* Квантовая механика. — М.: Наука, 1976.
7. *Блохинцев Д.И.* Основы квантовой механики. — М.: Наука, 1976.
8. *Киселёв В.В.* Квантовая механика. Курс лекций. — М.: МЦНМО, 2009.
9. *Алмилуев С.П.* Квантовая теория сложного атома и квантовая теория излучения: учеб. пособие. — М.: МФТИ, 1984.
10. *Тернов А.И.* Основы релятивистской квантовой механики: учеб. пособие. — М.: МФТИ, 2002.
11. *Галицкий В.М., Карнаков Б.М., Коган В.И.* Задачи по квантовой механике. — М.: Наука, 1981.
12. *Алмилуев С.П., Зяблюк К.Н.* Избранные вопросы квантовой теории рассеяния: учеб. пособие. — М.: МФТИ, 2005.
13. *Белоусов Ю.М., Кузнецов В.П., Смилга В.П.* Практическая математика. Руководство для начинающих изучать теоретическую физику. — Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2009.
14. *Белоусов Ю.М., Бурмистров С.Н., Тернов А.И.* Задачи по теоретической физике. — Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2013.