Семинар 1. Основы квантовой механики.

Побойко Игорь

9 сентября 2017 года

С чем квантовая механика работает? Формализм бра- и кет-векторов.

Обсудим с технической точки зрения, с какими объектами оперирует квантовая механика. Большую часть свойств мы просто постулируем, а затем будем исследовать физические выводы, следующие из построенной теории.

• Состояние замкнутой системы полностью описывается волновой функцией $|\psi\rangle$ (вектор состояния, кет-вектор). Волновая функция представляет собой вектор — элемент гильбертового пространства $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$. Волновые функции, отличающиеся на произвольный комплексный множитель, отвечают одной и той же физической системе.

Гильбертово пространство — это обобщение евклидового пространства на бесконечномерный случай. Напомним, что евклидово пространство — это линейное пространство (над комплексными числами $\mathbb C$) с определённым на нём скалярным произведением. Скалярное произведение волновых функций $|\chi\rangle$ и $|\psi\rangle$ обозначается как $\langle\chi|\psi\rangle$. Вектор $\langle\chi|=(|\chi\rangle)^{\dagger}$ представляет собой эрмитово сопряжение вектора $|\chi\rangle$ и называется **бра-вектор** (в конечномерном случае это представляет собой комплексное сопряжение и транспонирование). Для удобства, ниже мы будем считать что волновая функция нормирована на единицу, то есть $\langle\psi|\psi\rangle=1$. Структура гильбертового пространства $\mathcal H$ (базис, размерность, и т.п.) определяется исключительно физической постановкой задачи (точно так же, как в классической физике определяется конфигурационное, или фазовое, пространство).

• Каждой физической величине O (такие величины в квантовой механике называются **наблюдаемыми**; примерами может служить энергия, импульс, координата, и т.п.) соответствует линейный оператор \hat{O} , действующий на этом гильбертовом пространстве. Этот оператор должен быть эрмитовым и самосопряжённым $\hat{O} = \hat{O}^{\dagger}$.

Оператор \hat{O}^{\dagger} называется эрмитово сопряжённым к \hat{O} , если

$$\forall |\psi\rangle, |\chi\rangle \in \mathcal{H} \mapsto \langle \chi | \, \hat{O} \, |\psi\rangle = \langle \psi | \, \hat{O}^{\dagger} \, |\chi\rangle^* \equiv \left\langle \hat{O}^{\dagger} \chi |\psi\rangle \right\rangle \tag{1}$$

В случае конечномерного пространства, эрмитово сопряжение представляет собой транспонирование и комплексное сопряжение соответствующей матрицы: $\hat{O}^{\dagger} \equiv (\hat{O}^T)^*$. Объекты вида $\langle \chi | \hat{O} | \psi \rangle$ называются **матричными элементами** оператора \hat{O}

Спектр эрмитовых операторов состоит из вещественных чисел (пока что мы будем считать спектр дискретным — имея под этим в виду, что спектр во всяком случае счётный; обратный случай непрерывного спектра мы разберём ниже):

$$\hat{O}|o_n\rangle = o_n|o_n\rangle, \quad o_n \in \mathbb{R};$$
 (2)

собственные вектора, соответствующие различным собственным числам, ортогональны³. Эти собственные вектора можно выбрать ортонормированными, и они образуют **полный набор**⁴. Два последних утверждения выражаются в соотношениях ортогональности и полноты, соответственно:

$$\langle o_n | o_m \rangle = \delta_{nm}, \quad \sum_n | o_n \rangle \langle o_n | \equiv \hat{\mathbb{I}}$$
 (3)

Заметим, что $\hat{\mathbb{P}}_n = |o_n\rangle\,\langle o_n|$ представляет собой проектор на собственный вектор $|o_n\rangle.$

 $[\]overline{}^{1}$ Для систем, которые взаимодействуют с окружающей средой (или другими системами) — omxpыmыx систем — описание на языке волновых функций оказывается невозможным. Для описания таких систем используется формализм матриц плотности, с которым мы познакомимся

²Понятия эрмитовости и самосопряжённости часто совпадают, но иногда могут различаться; и иногда это проявляется при решении конкретных задач, смотри сноску 4. На самом деле, достаточно существование самосопряжённого расширения. Подробнее можно прочитать в [Галицкий, задача 1.29].

³Доказательство этих утверждений тривиально, и любопытному читателю это предлагается сделать самому

⁴Для конечномерных операторов это следует из курса линейной алгебры. Для бесконечномерных операторов это утверждение нетривиально, и математики при определённых условиях умеют это доказывать. Мы же примем на веру, что в ≪хороших≫ случаях всё работает ≪как надо≫.

• Коэффициенты разложения произвольной волновой функции по базису собственных векторов наблюдаемой \hat{O} , $|\psi\rangle = \sum_n c_n |o_n\rangle$ — величины c_n — называют **амплитудами вероятности**. При этом $|c_n|^2$ дают вероятность, что при измерении⁵ величины \hat{O} будет получено значение o_n (тут мы уже предполагаем волновую функцию нормированной на единицу, так что $\langle \psi | \psi \rangle = \sum_n |c_n|^2 = 1$).

Коэффициенты разложения можно найти тривиальной процедурой, используя соотношение полноты базиса:

$$|\psi\rangle = \hat{\mathbb{I}} |\psi\rangle = \sum_{n} |o_{n}\rangle \langle o_{n}|\psi\rangle \Rightarrow c_{n} = \langle o_{n}|\psi\rangle$$
 (4)

Набор этих коэффициентов, очевидным образом, полностью характеризует волновую функцию. О наборе величин c_n в таком случае говорят как о волновой функции в O-представлении 6 .

Величина $\overline{O} = \langle O \rangle \equiv_{def} \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = \sum_n |c_n|^2 o_n$ представляет собой среднее значение физической величины O в данном состоянии. Таким образом, если взять *ансамбль* систем, описываемых одинаковыми волновыми функциями $|\psi\rangle$, то в результате измерений величины O будут получаться различные значения из набора $\{o_n\}$. После измерения система проецируется на собственное подпространство, соответствующее измеренной величине o_n ($|\psi\rangle \mapsto \hat{\mathbb{P}}_n |\psi\rangle$; учтите, что такая процедура не сохраняет нормировку волновой функции $\langle \psi | \psi \rangle = 1$). Под «средним» имеется в виду *обычное статистическое среднее* в смысле усреднения по такому ансамблю.

Уравнение Шрёдингера

• Временная эволюция задаётся с помощью самосопряжённого оператора \hat{H} , называемого гамильтонианом, и задаётся нестационарным уравнением Шрёдингера (УШ):

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle$$
 (5)

То, что это уравнение первого порядка (в отличии от, например, классической механики — уравнение Ньютона представляет собой уравнение второго порядка), связано с первым утверждением ($|\psi\rangle$ полностью характеризует состояние системы). То, что это уравнение — линейное, выражает собой **принцип суперпозиции**. Наличие i в этом уравнении отражает тот факт, что оно должно сохранять нормировку волновой функции $\langle \psi | \psi \rangle = \text{const.}$ Оператор \hat{H} самосопряжённый, и тем самым соответствует физической наблюдаемой величине — энергии.

Энергетическое представление Особое значение для решения задач квантовой механики имеет базис собственных функций оператора энергии — функций, которые удовлетворяют стационарному уравнению Шрёдингера:

$$\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle \tag{6}$$

Временная эволюция собственных состояний гамильтониана тривиальна, сводится к «накручиванию фазы»:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = E |\psi(t)\rangle \Rightarrow |\psi(t)\rangle = e^{-iEt/\hbar} |\psi\rangle$$
 (7)

Это, в свою очередь, означает, что система, будучи приготовленной в таком физическом состоянии, в нём и останется — ведь системы, отличающиеся на множитель, физически неотличимы. Поэтому такие состояния называют стационарными состояниями.

Если мы умеем находить все стационарные состояния — а их набор образует базис! — то мы, в действительности, умеем решать УШ. Действительно, пусть мы решаем УШ с начальным условием $|\psi(0)\rangle = |\psi\rangle$. Подставим в него волновую функцию в виде разложения по базису стационарных состояний $|\psi\rangle = \sum_n \psi_n |n\rangle$, $\hat{H} |n\rangle = E_n |n\rangle$ (следуя терминологии, изложенной выше — перейдём в энергетическое представление):

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_{n} \psi_n(t) |n\rangle = \hat{H} \sum_{n} \psi_n(t) |n\rangle \Rightarrow i\hbar \sum_{n} \frac{\partial \psi_n(t)}{\partial t} |n\rangle = \sum_{n} E_n \psi_n(t) |n\rangle$$
 (8)

Слева и справа стоит разложение какого-то вектора по базису $\{|n\rangle\}$ — поэтому коэффициенты разложения равны (в этом можно убедиться, домножив всю строчку на некоторый другой собственный бра-вектор оператора энергии $\langle m|$, воспользовавшись тем, что $\langle m|n\rangle = \delta_{nm}$, и взяв тривиальные суммы). В связи с этим эволюция коэффициентов тривиальна:

$$\psi_n(t) = \psi_n(0)e^{-iE_n t/\hbar} \equiv \langle n|\psi\rangle e^{-iE_n t/\hbar}$$
(9)

 $^{^5}$ Про измерения, и «проблемы» интерпретации квантовой механики (на самом деле, проблем никаких нет), можно посмотреть лекцию Коулмэна «Quantum Mechanics in Your Face», а также прочитать [ЛЛ, пар. 7 «Волновая функция и измерения»].

⁶О следует заменить на конкретную физическую величину; если говорить о квантовой механике одной частицы, то чаще всего говорят об координатном представлении. Стоит отметить, что выбор представления, в котором приходится работать, диктуется исключительно вопросом удобства решения конкретной задачи. Заранее никакое из представлений не является выделенным!

Как следствие, мы научились полностью решать нестационарное уравнение Шрёдингера:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n} |n\rangle e^{-iE_{n}t/\hbar} \langle n|\psi\rangle$$
(10)

Сохраняющиеся величины Сразу рассмотрим эволюцию среднего от некой физической величины $\langle O(t) \rangle \equiv \langle \psi(t) | \hat{O} | \psi(t) \rangle$. Согласно УШ:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle O(t) \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle \psi(t) | \hat{H} \hat{O} - \hat{O} \hat{H} | \psi(t) \rangle \equiv \frac{i}{\hbar} \left\langle \left[\hat{H}, \hat{O} \right] \right\rangle, \tag{11}$$

где через $\left[\hat{A},\hat{B}\right] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ обозначается коммутатор двух величин A и B. Отсюда следует, что если величина коммутирует с гамильтонианом, то её среднее значение сохраняется. В частности, очевидным образом, гамильтониан коммутирует сам с собой; поэтому в квантовой механике энергия является сохраняющейся величиной⁷.

Пример двухуровневой системы. Молекула аммиака 8 NH_3 .

Будем рассматривать молекулу аммиака (представляющую собой неправильный тетраэдр с тремя молекулами водорода H в основании, и молекулой азота N в вершине) забыв на время о её поступательном или вращательном движении. Эта молекула допускает два различных состояния, которые получаются друг из друга операцией зеркального отражения молекулы относительно плоскости атомов водорода; мы будем их называть $|\uparrow\rangle$ и $|\downarrow\rangle$, и они будут образовывать базис нашего гильбертового пространства для данной задачи.

Из симметрии задачи естественно, что энергия этих состояний одинакова: $E_0 = \langle \uparrow | \hat{H} | \uparrow \rangle = \langle \downarrow | \hat{H} | \downarrow \rangle$; в силу эрмитовости гамильтониана, общий его вид — следующий:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_0 & \Delta \\ \Delta^* & E_0 \end{pmatrix} \tag{12}$$

(для удобства тут и ниже мы будем считать $\Delta \in \mathbb{R}$). Собственные числа дают спектр возможных значений энергии; он даёт:

$$E_1 = E_0 - \Delta \Rightarrow |1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1\\ -1 \end{pmatrix} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle - |\downarrow\rangle) \tag{13}$$

$$E_2 = E_0 + \Delta \Rightarrow |2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1\\1 \end{pmatrix} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle)$$
 (14)

Будем решать следующую задачу. В начальный момент времени система была приготовлена в состоянии $|\psi(0)\rangle = |\uparrow\rangle$. Мы интересуемся вероятностью обнаружить её через время t в каждом из состояний $|\uparrow\rangle$ и $|\downarrow\rangle$. Следуя логике из абзаца «энергетическое представление», нам нужно разложить начальное условие по стационарным состояниям:

$$|\psi(0)\rangle = |1\rangle \cdot \langle 1|\psi(0)\rangle + |2\rangle \cdot \langle 2|\psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |2\rangle). \tag{15}$$

Значит, дальнейшая эволюция следующая:

$$|\psi(t)\rangle = \psi_1(t)|1\rangle + \psi_2(t)|2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(e^{-iE_1t/\hbar}|1\rangle + e^{-iE_2t/\hbar}|2\rangle).$$
 (16)

Наконец, чтобы найти искомые вероятности, нам необходимо вернуться к базису $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$:

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{2} \left(e^{-iE_1 t/\hbar} + e^{-iE_2 t/\hbar} \right) |\uparrow\rangle + \frac{1}{2} \left(-e^{-iE_1 t/\hbar} + e^{-iE_2 t/\hbar} \right) |\downarrow\rangle = e^{-iE_0 t/\hbar} \cdot \left(\cos(\Delta t/\hbar) |\uparrow\rangle - i\sin(\Delta t/\hbar) |\downarrow\rangle \right)$$
(17)

что даёт нам искомые вероятности:

$$P_{\uparrow}(t) = \cos^2(\Delta t/\hbar), \quad P_{\downarrow}(t) = \sin^2(\Delta t/\hbar)$$
 (18)

За счёт существования оффдиагонального матричного элемента Δ , «перемешивающего» состояния $|\uparrow\rangle$ и $|\downarrow\rangle$, возникает **туннелирование** между этими двумя состояниями (величина Δ в этой связи носит название **туннельного матричного** элемента). Это явление носит название **осцилляций Раби**.

 $^{^7}$ Этим и обусловлен выбор физической интерпретации \hat{H} как оператора энергии; действительно, из классической физики — теоремы Нётер — известно, что сохраняющаяся физическая величина, связанная с инвариантностью по отношению к временным трансляциям — это энергия. Если же гамильтониан будет явно зависеть от времени $\hat{H} = \hat{H}(t)$, то, очевидным образом, эта инвариантность будет нарушена и энергия сохраняться не будет.

 $^{^{8}}$ Эта классическая задача обсуждается в не менее классической книге [ФЛФ, глава 7 «Аммиачный мазер»].

Операторы координаты и импульса. Непрерывный спектр

Часто операторы, соответствующие физическим величинам, обладают не дискретным спектром, а непрерывным. Примером такой системы может являться электрон, а исследуемая физическая величина — например, его координата x. В таком случае, соотношения, написанные выше для случая дискретного спектра, модифицируются.

- Собственные состояния определяются согласно $\hat{x} |x_0\rangle = x_0 |x_0\rangle$.
- Разложение произвольной волновой функции выглядит в общем случае согласно:

$$|\psi\rangle = \int \psi(x) |x\rangle dx, \quad \psi(x) = \langle x|\psi\rangle$$
 (19)

• Состояния непрерывного спектра невозможно нормировать на единицу; вместо этого их нормируют на δ -функцию; соотношение полноты тоже модифицируется:

$$\langle x|x'\rangle = \delta(x-x'), \quad \int dx \, |x\rangle \, \langle x| = \hat{\mathbb{I}}$$
 (20)

• Величина $|\psi(x)|^2 dx$ даёт вероятность обнаружить значение величины x в элементе dx непрерывного спектра; так что $|\psi(x)|^2$ даёт плотность такой вероятности.

Координатный базис и оператор трансляции Часто работают с волновой функцией в координатном представлении. Например, в таком случае скалярное произведение записывается следующим образом:

$$\langle \chi | \psi \rangle \equiv \langle \chi | \underbrace{\int dx \, |x\rangle \, \langle x|}_{=\hat{x}} | \psi \rangle = \int dx \chi^*(x) \psi(x) \tag{21}$$

Действие оператора координаты записывается следующим образом:

$$\hat{x}\psi(x) \underset{def}{\equiv} \langle x | \hat{x} | \psi \rangle = x\psi(x) \tag{22}$$

Определим теперь оператор трансляции на вектор а в этом базисе следующим образом:

$$\hat{T}_a |x\rangle \underset{def}{\equiv} |x-a\rangle \Rightarrow \hat{T}_0 = \hat{\mathbb{I}}, \quad \hat{T}_a \hat{T}_b = \hat{T}_{a+b}$$
 (23)

Этот оператор — унитарный (в общем случае, он неэрмитов и не отвечает никакой физической величине):

$$\langle x | \hat{T}_a^{\dagger} \equiv \langle x - a | \Rightarrow \langle x | \hat{T}_a^{\dagger} \hat{T}_a | x' \rangle = \langle x - a | x' - a \rangle \equiv \langle x | x' \rangle \Rightarrow \boxed{\hat{T}_a^{\dagger} \hat{T}_a = \hat{\mathbb{I}}, \quad \hat{T}_a^{\dagger} = \hat{T}_{-a}}$$
(24)

Найдём также, как он действует на волновую функцию в координатном представлении:

$$\hat{T}_a \psi(x) \underset{def}{\equiv} \langle x | \hat{T}_a | \psi \rangle = \langle T_a^{\dagger} x | \psi \rangle = \langle x + a | \psi \rangle = \psi(x + a)$$
(25)

Используя разложение в ряд Тейлора, заметим следующее явное представление для оператора трансляции9:

$$\hat{T}_a\psi(x) \equiv \psi(x+a) = \psi(x) + a \cdot \psi'(x) + \frac{1}{2}a^2\psi''(x) + \dots = \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(a\frac{\partial}{\partial x}\right)^n\right]\psi(x) = e^{a\frac{\partial}{\partial x}}\psi(x) \Rightarrow \left[\hat{T}_a = e^{a\frac{\partial}{\partial x}}\right]$$
(26)

Оператор импульса Для того, чтобы построить координатное представление оператора импульса, необходимо вспомнить, что импульс — сохраняющаяся величина, соответствующая симметрии по отношению к пространственным трансляциям. Инвариантность гамильтониана по отношению к трансляциям математически выражается в следующем виде:

$$\langle \chi | \hat{H} | \psi \rangle \equiv \int dx \chi^*(x) \hat{H} \psi(x) \equiv \int dx \chi^*(x+a) \hat{H} \psi(x+a) = \langle \chi | \hat{T}_a^{\dagger} \hat{H} \hat{T}_a | \psi \rangle \Rightarrow \hat{H} = \hat{T}_a^{\dagger} \hat{H} \hat{T}_a \Leftrightarrow \left[\hat{H}, \hat{T}_a \right] = 0 \tag{27}$$

В частности, для инфинитезимальных (бесконечно малых) a следует, что $\left[\hat{H}, \frac{\partial}{\partial x}\right] = 0$. Заметим, что оператор производной анти-эрмитов:

$$\langle \chi | \frac{\partial}{\partial x} | \psi \rangle = \int dx \chi^*(x) \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) = \chi^*(x) \psi(x) \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int dx \frac{\partial}{\partial x} \chi^*(x) \psi(x) = -\left\langle \frac{\partial}{\partial x} \chi | \psi \right\rangle \Rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^{\dagger} = -\frac{\partial}{\partial x}$$
 (28)

⁹В общем случае функция от оператора может быть определена действием на базисные вектора этого оператора: $f(\hat{O})|o_n\rangle = f(o_n)|o_n\rangle$; также можно определять её через разложение в ряд, как было, например, с матричной экспонентой в курсе дифференциальных уравнений

Значит, домножив его на i, мы получим эрмитов оператор, который сохраняется, если система трансляционно инвариантна — то есть импульс. Общепринятое определение следующее:

$$\hat{p}\psi(x) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\psi(x)$$
(29)

(выбор константы, вообще говоря, произволен — он отвечает лишь тому, в каких единицах мы импульс измеряем).

Замечание (теория групп) Совокупность всех трансляций \hat{T}_a представляет собой группу $\mathcal{I}u$ симметрий данной задачи; а действие этих операторов в \mathcal{H} представляет собой представление этой группы. Из такой непрерывной симметрии следует, что генераторы этой группы $\mathcal{I}u$ будут представлять собой физические сохраняющиеся величины. Это — общее утверждение, которое в дальнейшем позволит нам вывести также и операторы орбитального момента, которые связаны с группой $\mathcal{I}u$ трёхмерных вращений SO(3).

Спектр оператора импульса, импульсное представление У оператора импульса спектр непрерывный, как и у оператора координаты: $\hat{p} | p \rangle = p | p \rangle$. Определим эти состояния в координатном представлении:

$$\psi_p(x) \equiv \langle x|p\rangle \Rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi_p(x) = p\psi_p(x) \Rightarrow \psi_p(x) = e^{ipx/\hbar} = \langle x|p\rangle$$
(30)

(опять-таки, константу перед экспонентой можно выбрать произвольной). Такие собственные состояния оператора импульса представляют собой плоские волны и называются **волнами Де-Бройля**. Эти состояния нужно нормировать; в нашем случае нормировка следующая:

$$\langle p|p'\rangle = \int dx \, \langle p|x\rangle \, \langle x|p'\rangle = \int dx \psi_p^*(x)\psi_{p'}(x) = \int dx e^{i(p'-p)x/\hbar} = 2\pi\hbar\delta(p-p') \tag{31}$$

что является одним из представлений дельта-функции. Тем самым, поскольку мы знаем, что базис этот полный (это следует из общих принципов, изложенных в первой части), то соотношение ортонормированности и полноты записывается следующим образом:

$$\langle p|p'\rangle = 2\pi\hbar\delta(p-p'), \quad \hat{\mathbb{I}} = \int \frac{dp}{2\pi\hbar} |p\rangle \langle p|$$
(32)

Эти соотношения чуть отличаются от записанных выше на примере координатного базиса; они оказываются чуть более удобными, и это проявится в виде аналогии с преобразованием Фурье. Напоследок, запишем явно формулы перехода от одного представления к другому:

$$\begin{cases} \psi(p) & \equiv \langle p|\psi\rangle = \int dx \, \langle p|x\rangle \, \langle x|\psi\rangle \equiv \int dx e^{-ipx/\hbar} \psi(x) \\ \psi(x) & \equiv \langle x|\psi\rangle = \int \frac{dp}{2\pi\hbar} \, \langle x|p\rangle \, \langle p|\psi\rangle = \int \frac{dp}{2\pi\hbar} e^{ipx/\hbar} \psi(p) \end{cases}$$
(33)

Таким образом, переход от координатного представления реализуется просто преобразованием Фурье.

Список литературы

[ЛЛ] Ландау, Лифшиц, курс теоретической физики, том 3 «Квантовая механика (нерелятивистская теория), 5-е изд. (2002)

Галицкий Галицкий В.М., «Задачи по квантовой механике. Часть 1», 3-е изд. (2001)

[ФЛФ] Фейнман, Лейтон, Сэндс, Фейнмановские лекции по физике, тома 8-9 «Квантовая механика»