

~~50 Учебник по физике~~

ГЛАВА II УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА

§ 6. Волновое уравнение Шредингера

В § 2 мы установили вид волновой функции, описывающей движение свободной частицы с заданным значением импульса. Эта волновая функция имеет вид плоской волны де Броиля. Мы должны теперь перейти к рассмотрению движения частиц во внешних силовых полях. Для этого необходимо найти волновую функцию, описывающую движение частицы в заданном поле сил. Оказывается возможным установить вид дифференциального уравнения, которому удовлетворяет волновая функция. Из решения этого уравнения может быть найдена сама волновая функция. Заметим прежде всего, что уравнение для волновой функции должно быть линейным. Действительно, функции, удовлетворяющие нелинейному уравнению, не отвечают, очевидно, требованиям принципа суперпозиции. Ясно, далее, что известная уже нам волновая функция, описывающая движение свободной частицы, должна являться решением искомого дифференциального уравнения в частном случае отсутствия поля. Таким образом, искомому уравнению должна удовлетворять как плоская волна де Броиля, так и произвольная суперпозиция плоских волн, и поэтому оно не должно содержать характеристик частицы. Нахождение линейного дифференциального уравнения наименьшего порядка, которому удовлетворяет плоская волна де Броиля

$$\psi(x, t) = A e^{\frac{i}{\hbar} (pr - Et)}, \quad (6,1)$$

не представляет труда.

Для этого заметим, что

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

Кроме того,

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = - \frac{1}{\hbar^2} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \psi.$$

Учитывая, что для свободной частицы

$$\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = E, \quad (6,2)$$

находим

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right).$$

Последнее уравнение принято записывать в виде

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi. \quad (6,3)$$

Найденное линейное дифференциальное уравнение в частных производных носит название уравнения Шредингера. Оно не содержит каких-либо характеристик состояния частиц, например величины ее импульса или энергии. В него входят только масса частицы, а также универсальная постоянная \hbar . Уравнению (6,3) удовлетворяет, очевидно, не только волновая функция вида (6,1), представляющая волновую функцию частицы с заданным значением импульса, но и любая суперпозиция подобного рода волновых функций.

Уравнение Шредингера обладает той особенностью, что оно является уравнением первого порядка по времени и содержит множитель i . Последнее означает, что волновая функция должна быть комплексной.

Заметим, что в качестве волновой функции свободной частицы, казалось, можно было бы выбрать функцию, выражаемую вещественным соотношением, например, в виде бегущей волны $\psi = A \cos \frac{1}{\hbar} (pr - Et)$. Однако при этом мы не смогли бы построить уравнение первого порядка по времени, решением которого была бы произвольная суперпозиция таких функций. То обстоятельство, что уравнение Шредингера содержит лишь первую производную от волновой функции по времени, тесно связано с выражением принципа причинности в квантовой механике (см. § 5). Действительно, если бы уравнение Шредингера содержало, например, вторую производную от волновой функции по времени, то для определения волновой функции в произвольный момент времени t было бы недостаточно знания волновой функции в начальный момент времени. Именно, потребовалось бы задать в начальный момент времени также значение и первой производной от волновой функции по времени.

Среди решений уравнения (6,3) имеются решения, гармонически зависящие от времени

$$\psi(x, t) = \psi(x) e^{-\frac{i}{\hbar} Et}. \quad (6,4)$$

Подставляя (6,4) в (6,3), получим уравнение для функции, зависящей только от координат частицы,

$$\Delta\psi(x) + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi(x) = 0. \quad (6,5)$$

Последнее уравнение определяет функцию $\psi(x)$ для свободной частицы. Проведем обобщение уравнения (6,5) на случай частицы, движущейся в силовом поле. В основу этого обобщения положено следующее допущение: энергия E , фигурирующая в уравнении (6,5), представляет кинетическую энергию частицы. Действительно, при свободном движении кинетическая энергия совпадает с полной. Если при искомом обобщении считать энергию E , фигурирующую в уравнении (6,5), полной энергией, то волновая функция, описывающая движение электронов в силовом поле, не будет зависеть от сил, действующих на частицу. Это было бы, однако, бессмысленным. Таким образом, мы приходим к выводу, что в уравнении (6,5) под E следует понимать кинетическую энергию частицы. Обозначая потенциальную энергию частицы через $U(x)$, а полную — через E , получим

$$\Delta\psi(x) + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U(x)) \psi(x) = 0. \quad (6,6)$$

Уравнение (6,6) представляет искомое обобщение волнового уравнения Шредингера на случай частицы, движущейся в произвольном потенциальном поле, не зависящем от времени. При этом (6,6) определяет зависимость волновой функции только от координат. Зависимость от времени по-прежнему определяется соотношением (6,4).

Уравнение (6,6) называется уравнением Шредингера для стационарных состояний. Действительно, плотность вероятности измерения координат частицы, находящейся в состоянии (6,4), не зависит от времени

$$|\psi(x, t)|^2 = |\psi(x, 0)|^2. \quad (6,7)$$

В § 28 будет показано, что вероятности измерения других физических величин в состоянии (6,4) также не зависят от времени.

Заменив с помощью (6,4) величину $E\psi$ на производную по времени $\frac{\partial\psi}{\partial t}$, приходим к общему волновому уравнению Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi + U\psi, \quad (6,8)$$

где волновая функция ψ зависит от координат x, y, z , и времени t .

Уравнение (6,8) является основным уравнением квантовой механики.

Волновое уравнение Шредингера (6,8) играет в квантовой механике ту же роль, что уравнение Ньютона в классической механике. Его можно было бы назвать уравнением движения квантовой частицы. Задать закон движения частицы в квантовой механике — это значит определить значение ψ -функции в каждый момент времени и в каждой точке пространства.

Необходимо указать, что проведенные рассуждения не являются выводом уравнения Шредингера в строгом смысле этого слова. Подобно уравнениям Ньютона и Максвелла уравнение Шредингера явилось, с одной стороны, обобщением известных опытных данных, а с другой стороны, было великим научным предвидением.

Мы увидим в дальнейшем, как из уравнения Шредингера вытекает дискретность уровней энергии. Будет ясно также, что уравнение Шредингера удовлетворяет принципу соответствия. Правильность уравнения Шредингера и толкования смысла фигурирующей в нем волновой функции подтверждается огромным опытным материалом современной атомной и ядерной физики. Для получения закона движения частицы — волновой функции $\psi(x, t)$, помимо уравнения Шредингера, должны быть заданы начальные и граничные условия. Поскольку уравнение Шредингера является уравнением первого порядка по времени, необходимо задать начальное значение волновой функции $\psi(x, 0)$.

Система граничных условий в общем случае сводится к требованию однозначности и непрерывности волновой функции и ее первых производных, а также выполнению некоторых условий нормировки. Последние обычно сводятся к условию ограниченности волновой функции по модулю. Совокупность начального условия и условий однозначности, непрерывности и ограниченности волновой функции и ее первых производных позволяет найти, в принципе, единственное решение уравнения Шредингера — волновую функцию $\psi(x, t)$. Иными словами, если задано начальное значение волновой функции, то из решения уравнения Шредингера можно однозначно определить состояние квантовой системы для любого последующего момента времени $t > 0$. Именно, для $t > 0$ можно найти волновую функцию системы $\psi(x, t)$.

Мы увидим в § 23, что задание $\psi(x, t)$ является характеристикой квантовой частицы в такой же мере полной, как, например, задание траектории частицы в классической механике. Заметим еще, что в некоторых задачах квантовой механики потенциальную энергию удобно аппроксимировать разрывной функцией. В точке разрыва потенциальной энергии волновая

функция и ее первые производные должны оставаться непрерывными. Производная от волновой функции испытывает скачок лишь на поверхности бесконечно большого разрыва потенциальной энергии.

Уравнение Шредингера, как и уравнения движения классической механики, допускает «обращение во времени».

Действительно, уравнение (6,8) не изменяется при преобразовании $t \rightarrow -t$ и при переходе к комплексно сопряженной функции ψ^* . Следовательно, обращенный во времени процесс описывается волновой функцией $\psi_{\text{обр}}(x, t)$, причем

$$\psi_{\text{обр}}(x, t) = \psi^*(x, -t). \quad (6,9)$$

Отметим, что при движении в магнитном поле обращение во времени имеет место лишь при изменении направления магнитного поля на обратное (см. § 27). Более подробно вопрос об обращении времени мы рассмотрим в § 98.

§ 7. Плотность потока вероятности

Волновая функция, описывающая движение частицы, вообще говоря, изменяется в пространстве и времени. Однако это изменение не может быть произвольным.

Именно, имеет место некоторый закон сохранения. Для формулировки этого закона рассмотрим интеграл $\int_V |\psi|^2 dV$, представляющий вероятность нахождения частицы в объеме V . Поступая так же, как и при выводе закона сохранения заряда (см. § 5 ч. I), найдем производную от последнего интеграла по времени. Для вычисления $\frac{\partial \psi}{\partial t}$ и $\frac{\partial \psi^*}{\partial t}$ воспользуемся уравнением Шредингера (6,8) и уравнением, сопряженным ему.

Тогда получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int_V \psi \psi^* dV &= \int_V \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} \psi^* + \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right) dV = \frac{\hbar}{2mi} \int_V (\psi \Delta \psi^* - \psi^* \Delta \psi) dV = \\ &= \frac{\hbar}{2mi} \int_V \operatorname{div}(\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) dV. \end{aligned} \quad (7,1)$$

Воспользовавшись теоремой Гаусса — Остроградского, имеем

$$\int_V \operatorname{div}(\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) dV = \oint_S (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) dS,$$

где поверхность S охватывает объем V . Поэтому

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V |\psi|^2 dV = \frac{\hbar}{2mi} \oint_S (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) dS. \quad (7,2)$$

Введем вектор j , определенный соотношением

$$j = \frac{\hbar}{2mi} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*). \quad (7,3)$$

Тогда (7,2) перепишется в виде

$$-\frac{\partial}{\partial t} \int_V |\psi|^2 dV = \oint_S j_n dS. \quad (7,4)$$

Формула (7,4) показывает, что плотность вероятности удовлетворяет закону сохранения, а введенный нами вектор j имеет смысл плотности потока вероятности. Соотношение (7,4) может быть переписано в дифференциальной форме в виде уравнения непрерывности

$$\frac{\partial |\psi|^2}{\partial t} + \operatorname{div} j = 0. \quad (7,5)$$

Интеграл от нормальной составляющей вектора j по некоторой поверхности представляет вероятность того, что частица пересечет указанную поверхность в единицу времени.

Рассмотрим, в частности, свободное движение. Волновую функцию возьмем в виде плоской волны $\psi = A e^{\frac{i}{\hbar} (pr - Et)}$. Используя соотношение (7,3), получаем

$$j = \frac{1}{m} p |A|^2. \quad (7,6)$$

Применим теперь соотношение (7,4) ко всему пространству, т. е. будем считать поверхность S бесконечно удаленной. Если ψ является квадратично-интегрируемой функцией, то подынтегральная функция в интеграле по поверхности убывает быстрее, чем $\frac{1}{r^4}$, а поверхность интегрирования растет пропорционально r^2 . В итоге интеграл по поверхности в (7,4) обращается в нуль. Если же ψ не стремится указанным образом к нулю при $r \rightarrow \infty$, как, например, в случае плоской волны, то на бесконечности имеется поток частиц. Если этот поток является стационарным, то волновую функцию можно нормировать так, что вектор j представляет вектор плотности потока частиц.

Заметим, наконец, что плотность потока j заведомо обращается в нуль, если состояние системы описывается действительной волновой функцией ψ , что непосредственно следует из формулы (7,3).

Соотношение (7,5), записанное в форме

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} j = 0. \quad (7,7)$$

можно трактовать как закон сохранения числа частиц (ср. § 5 ч. I).

Рассмотрим, в частности, частицу, движущуюся в потенциальной яме кубической формы, т. е. случай $l_1 = l_2 = l_3 = l$. Энергия частицы в этом случае равна

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2). \quad (9,9)$$

Из формулы (9,9) легко увидеть, что одно и то же значение энергии может осуществляться при помощи различных комбинаций чисел n_1 , n_2 и n_3 . Это означает, что несколько различных квантовых состояний с разными волновыми функциями отвечают одному и тому же значению энергии. Такие уровни энергии называются вырожденными, а число различных состояний, отвечающих данному уровню энергии, — кратностью вырождения.

Рассмотрим, например, уровень энергии

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} \cdot 6,$$

где $n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 6$. Так как каждое из n — целое число, большее нуля, то этому равенству можно удовлетворить тремя различными комбинациями чисел n_1 , n_2 , n_3 :

- 1) $n_1 = 2, \quad n_2 = 1, \quad n_3 = 1,$
- 2) $n_1 = 1, \quad n_2 = 2, \quad n_3 = 1,$
- 3) $n_1 = 1, \quad n_2 = 1, \quad n_3 = 2.$

Таким образом, данному уровню энергии отвечают 3 различных состояния ψ_{211} , ψ_{121} , ψ_{112} . Следовательно, кратность вырождения данного уровня равна трем. С явлением вырождения мы часто будем сталкиваться при рассмотрении более сложных систем, например, атомов.

§ 10. Линейный осциллятор

Переходя к более сложным квантовомеханическим системам, мы остановимся на теории линейного гармонического осциллятора. Такой осциллятор представляет квантовый аналог частицы, совершающей малые линейные колебания около положения равновесия. Примером малых колебаний в атомных системах могут служить малые колебания атомов в молекуле (ср. § 41 ч. III).

Не менее важным примером может служить также тепловое движение кристалла, которое может быть представлено в виде совокупности линейных гармонических осцилляторов. С задачей о гармоническом осцилляторе мы встретимся также и в квантовой электродинамике, где произвольное электромагнитное поле

представляется в виде суперпозиции независимых квантовых осцилляторов (см. § 101).

Приведенные примеры показывают, что теория линейного гармонического осциллятора является одной из важных задач квантовой механики.

Потенциальная энергия линейного гармонического осциллятора дается известной формулой $U = \frac{m\omega^2 x^2}{2}$. Поэтому уравнение Шредингера (6,6) для линейного гармонического осциллятора имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \psi = E\psi. \quad (10,1)$$

При его решении удобно перейти к безразмерным переменным

$$\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x; \lambda = \frac{2E}{\hbar\omega}. \quad (10,2)$$

В новых обозначениях уравнение Шредингера приобретает вид

$$-\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + \xi^2\psi = \lambda\psi. \quad (10,3)$$

Важным отличием осциллятора от рассмотренных выше примеров является то, что в этом случае движение частицы не ограничено какой-либо непроницаемой стенкой. Поэтому у осциллятора нет граничных условий, подобных условиям (8,1). Единственным требованием, которое налагается на волновую функцию осциллятора, является требование ее квадратичной интегрируемости. Мы увидим, что уравнение Шредингера для осциллятора имеет решение, удовлетворяющее последнему требованию, только при некоторых вполне определенных значениях параметра λ . Эти значения называются собственными значениями уравнения (10,3).

Для того чтобы выяснить общий характер решений последнего уравнения, рассмотрим асимптотическое поведение $\psi(\xi)$ при очень больших значениях аргумента $\xi \gg \lambda$.

При $\xi \gg \lambda$ в уравнении (10,3) можно опустить $\lambda\psi$ по сравнению с $\xi^2\psi$. При этом имеем, очевидно,

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} - \xi^2\psi = 0. \quad (10,4)$$

Асимптотическим решением последнего уравнения, удовлетворяющим требованию конечности при больших ξ , служит функция

$$\psi = A\xi^m e^{-\frac{\xi^2}{2}}. \quad (10,5)$$

где A — некоторая постоянная и m — любое конечное число.

Второе независимое решение уравнения (10,4) $\psi \sim e^{+\frac{\xi^2}{2}}$ неограниченно возрастает при $\xi \rightarrow \infty$ и должно быть опущено.

Будем пытаться искать решение уравнения (10,3) в виде

$$\psi = e^{-\frac{\xi^2}{2}} f(\xi), \quad (10,6)$$

где $f(\xi)$ — новая неизвестная функция, которая при $\xi \rightarrow \infty$ ведет себя как ξ^m . Подставляя (10,6) в (10,3), приходим к следующему уравнению для функции f :

$$\frac{d^2f}{d\xi^2} - 2\xi \frac{df}{d\xi} + (\lambda - 1)f = 0. \quad (10,7)$$

Поскольку точка $\xi = 0$ не является особой точкой уравнения (10,7), решение этого уравнения будем искать в виде степенного ряда

$$f(\xi) = \sum_{k=0} a_k \xi^k. \quad (10,8)$$

Производные $\frac{df}{d\xi}$ и $\frac{d^2f}{d\xi^2}$ имеют вид

$$\frac{df}{d\xi} = \sum k a_k \xi^{k-1}, \quad \frac{d^2f}{d\xi^2} = \sum k(k-1) a_k \xi^{k-2}. \quad (10,9)$$

Подставляем ряды (10,9) в уравнение (10,7), получаем

$$\sum k(k-1) a_k \xi^{k-2} - 2\xi \sum k a_k \xi^{k-1} + (\lambda - 1) \sum a_k \xi^k = 0. \quad (10,10)$$

Для того чтобы степенной ряд вида $\sum_n c_n \xi^n$ был тождественно равен нулю, необходимо, чтобы обращались в нуль все коэффициенты c_n . Полагая равным нулю коэффициент при ξ^k , получаем рекуррентную формулу

$$a_{k+2} = \frac{2k+1-\lambda}{(k+2)(k+1)} a_k. \quad (10,11)$$

Нетрудно видеть, что при $\xi \rightarrow \infty$ такой ряд ведет себя, как e^{ξ^2} , так как в этом случае существенны большие k и (10,11) дает $a_{k+2} \approx (\lambda/k) a_k$. При этом функция ψ (10,6) неограниченно возрастает. Но такое решение должно быть опущено.

Мы получим решение, удовлетворяющее необходимым условиям конечности и ведущее себя при $\xi \rightarrow \infty$ как (10,5) только в том случае, если ряд (10,8) сведется к полиному, т. е. обрывается на каком-то члене. Так, предположим, что $a_n \neq 0$, $a_{n+2} = \dots = 0$. Тогда все последующие коэффициенты также обратятся в нуль, и функция f сведется к полиному n -й степени.

Из (10,11) следует, что при этом выполняется условие

$$2n+1-\lambda=0, \quad (10,12)$$

где n — целое число, $n \geq 0$, так как n — это номер члена, на котором ряд обрывается.

Подставляя в (10,2) значение λ , получаем

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (10,13)$$

Отсюда видно, что энергия осциллятора может принимать только дискретные значения, причем уровни энергии расположены друг от друга на одинаковых расстояниях, равных $\hbar\omega$.

Выйдем волновую функцию, отвечающую n -му возбужденному уровню энергии в виде

$$\psi_n(\xi) = A_n e^{-\frac{\xi^2}{2}} f_n(\xi), \quad (10,14)$$

где $f_n(\xi)$ — полином n -й степени с коэффициентами, определяемыми соотношением (10,11), и A_n — множитель, определяемый условием нормировки. Полиномы $f_n(\xi)$ носят название полиномов Чебышева — Эрмита и обозначаются через $H_n(\xi)$. Полиномы Чебышева — Эрмита часто представляют в виде

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n}. \quad (10,15)$$

Они удовлетворяют дифференциальному уравнению

$$\frac{d^2 H_n}{d\xi^2} - 2\xi \frac{d H_n}{d\xi} + 2n H_n = 0, \quad (10,16)$$

которое получается из (10,7) с учетом условия (10,12).

Выпишем несколько первых полиномов Чебышева — Эрмита:

$$\begin{aligned} H_0(\xi) &= 1, & H_1(\xi) &= 2\xi, & H_2(\xi) &= 4\xi^2 - 2, \\ H_3(\xi) &= 8\xi^3 - 12\xi, & H_4(\xi) &= 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12. \end{aligned} \quad (10,17)$$

Зная общий вид полиномов Чебышева — Эрмита, можно вычислить нормировочный интеграл. При этом для A_n получается¹⁾

$$A_n = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar\pi}} \sqrt{\frac{1}{n! 2^n}}. \quad (10,18)$$

Вид волновых функций для разных квантовых чисел n указан на рис. 3. Отметим, что волновая функция, отвечающая основному состоянию осциллятора $n = 0$, нигде не обращается в нуль. Волновая функция $\psi_1(x)$, отвечающая уровню $n = 1$, обращается в нуль один раз при $x = 0$, $\psi_2(x)$ ($n = 2$) обращается в нуль два раза и т. д. Точки, в которых волновая функция обращается в нуль, называются узлами волновой функции. Легко заметить,

¹⁾ См., например, Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, Физматгиз, 1963, стр. 94.

что число узлов волновой функции равно квантовому числу n . Последнее утверждение не является специфическим для осциллятора. Можно утверждать, что вообще в одномерном случае

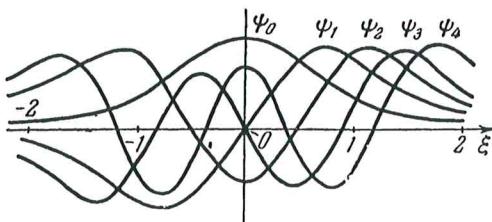


Рис. 3.

число узлов волновой функции определяется квантовым числом n ¹⁾). Вероятность найти частицу в точке x , в интервале dx равна

$$W_n(x) dx = |\psi_n(x)|^2 dx.$$

Эти вероятности для разных n изображены на рис. 4. Сравним полученные выражения с вероятностью нахождения частицы в данной точке, вычисленной с помощью классической механики. Последняя определяется как отношение времени $d\ell$ пребывания в окрестности данной точки к периоду движения. Классическая вероятность оказывается наибольшей вблизи точек поворота $x = \pm x_0$, в которых скорость движения обращается в нуль. Напротив, в окрестности точки $x=0$ частица имеет наибольшую скорость и вероятность ее обнаружения минимальна.

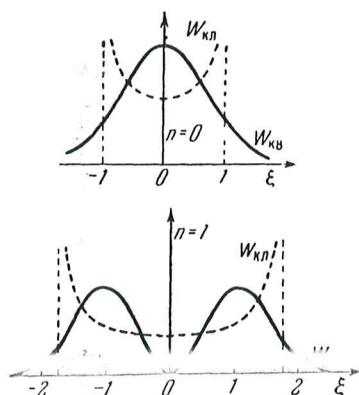


Рис. 4.

Видно, что вероятность найти квантовую частицу отлична от нуля и в классически недостижимой области за пределами точек поворота. При больших квантовых числах (рис. 5) в согласии с принципом соответствия квантовое распределение вероятности приближается к классическому.

В заключение отметим, что наименьшее возможное значение энергии осциллятора, равное $\frac{\hbar\omega}{2}$, отлично от нуля. Это означает, что рассматриваемая система не может находиться в состоянии с энергией, меньшей $\frac{\hbar\omega}{2}$.

¹⁾ Р. Курант и Д. Гильберт, Методы математической физики, Государственное издательство физ.-мат. литературы, 1951, т. I, стр. 382.

чает, что квантовый осциллятор никогда не может находиться в состоянии абсолютного покоя. Это обстоятельство в свою очередь связано с соотношением неопределенности. По порядку величины энергия осциллятора равна

$$E \geq \frac{\Delta p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} \Delta x^2 \geq \frac{\Delta p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} \left(\frac{\hbar}{\Delta p} \right)^2.$$

Рассматривая эту величину как функцию Δp , легко установить, что она минимальна при $\Delta p \sim (m\omega\hbar)^{1/2}$ и по порядку

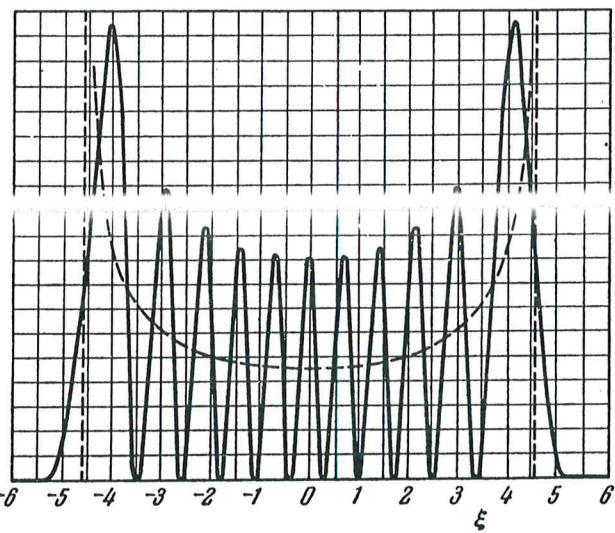


Рис. 5.

величины равна $\hbar\omega$. Экспериментально нулевая энергия E_0 наблюдается при рассеянии света кристаллом, находящимся при температуре, близкой к абсолютному нулю. При абсолютном нуле кристалл находится в основном (нижнем) энергетическом состоянии. Тем не менее атомы совершают нулевые колебания, которые вызывают рассеяние света.

§ 11. Трехмерный осциллятор

Рассмотрим теперь движение пространственного трехмерного осциллятора. Для общности будем считать, что в трех взаимно перпендикулярных направлениях собственные частоты различны и равны соответственно $\omega_1, \omega_2, \omega_3$. Тогда потенциальная

Постоянная C определяется из условия нормировки. Интеграл от квадрата модуля волновой функции (13,7) по всему пространству, конечно, расходится, что соответствует инфинитному движению. Правила нормировки в подобных случаях мы обсудим в § 18.

§ 14. Уравнение Шредингера для системы частиц

В предыдущих параграфах мы рассмотрели законы движения одной частицы во внешнем поле. Однако круг рассмотренных задач был весьма ограничен. В самом деле, уже простейшая система — атом водорода — представляет собой, строго говоря, систему из двух частиц. Тем более это относится к таким системам, как многоэлектронные атомы, молекулы, ядра атомов, твердое тело и т. д. Обобщая результаты, полученные в § 6, сформулируем основное уравнение квантовой механики — уравнение Шредингера для системы N частиц. Оно имеет вид:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \right) \Delta_i \Psi + \sum_{i=1}^N U_i(r_i) \Psi + U_{\text{вз}}(r_1, r_2, \dots, r_N) \Psi. \quad (14,1)$$

Здесь лапласиан Δ_i

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

действует на координаты i -й частицы. $U_i(r_i)$ — потенциальная энергия i -й частицы во внешнем поле. $U_{\text{вз}}$ — потенциальная энергия взаимодействия частиц между собой, m_i — масса i -й частицы. Суммирование проводится по всем частицам системы. Волновая функция, описывающая систему частиц, в соответствии с § 2 зависит от координат всех частиц и времени $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t)$.

Уравнение Шредингера для стационарных состояний имеет вид

$$\sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \right) \Delta_i \Psi + \sum_{i=1}^N U_i(r_i) \Psi + U_{\text{вз}}(r_1, r_2, \dots, r_N) \Psi = E \Psi. \quad (14,2)$$

В качестве простейшего примера интегрирования уравнения (14,2) рассмотрим систему невзаимодействующих друг с другом частиц, т. е. будем предполагать, что энергия взаимодействия равна нулю $U_{\text{вз}} = 0$. В этом случае уравнение Шредингера можно переписать в виде

$$\sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + U_i(r_i) \right) \Psi = E \Psi, \quad (14,3)$$

где члены в каждой скобке зависят только от координат соответствующей частицы. Будем искать волновую функцию ψ в виде произведения функций, зависящих от координат отдельных частиц,

$$\psi = \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N). \quad (14,4)$$

После подстановки в уравнение Шредингера получаем

$$\sum_{i=1}^N \psi_1(\mathbf{r}_1) \dots \psi_{i-1}(\mathbf{r}_{i-1}) \psi_{i+1}(\mathbf{r}_{i+1}) \dots \\ \dots \psi_N(\mathbf{r}_N) \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + U_i(\mathbf{r}_i) \right) \psi_i(\mathbf{r}_i) = E\psi.$$

Разделив правую и левую части на функцию ψ , найдем

$$\sum_{i=1}^N \frac{1}{\psi_i(\mathbf{r}_i)} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + U_i(\mathbf{r}_i) \right) \psi_i(\mathbf{r}_i) = E.$$

В правой части уравнения стоит постоянная величина. Левая часть составлена из суммы членов, каждый из которых есть функция своей независимой переменной. Для того чтобы равенство имело место при всех значениях независимых переменных, необходимо, чтобы выполнялись условия

$$-\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i \psi_i(\mathbf{r}_i) + U_i(\mathbf{r}_i) \psi_i(\mathbf{r}_i) = E_i \psi_i(\mathbf{r}_i), \quad \sum_{i=1}^N E_i = E,$$

где E_i — постоянные величины, которые, как легко видеть, представляют энергию отдельных частиц.

Таким образом, если левая часть уравнения Шредингера может быть представлена в виде суммы (14,3), то волновая функция системы распадается на произведение волновых функций, а энергия системы является суммой энергий отдельных частиц.

Полученные результаты имеют простой физический смысл. Мы предполагали, что энергия взаимодействия между частицами равна нулю. Естественно поэтому, что полная энергия всей системы складывается из суммы энергий отдельных частиц, движение же каждой частицы происходит независимо от движения других частиц. Вероятность обнаружения координат частиц записывается в виде

$$dW(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = |\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 \dots |\psi_N(\mathbf{r}_N)|^2 dV_1 \dots dV_N.$$

Последний результат находится в полном согласии с теоремой умножения вероятностей независимых событий.

Рассмотрим далее более подробно систему из двух частиц с массами m_1 и m_2 . Будем предполагать, что потенциальная энер-

гия взаимодействия зависит только от расстояния между частицами, а внешнее поле отсутствует. Уравнение Шредингера для стационарных состояний в этом случае имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 \psi(r_1, r_2) - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 \psi(r_1, r_2) + U(|r_1 - r_2|) \psi(r_1, r_2) = E \psi(r_1, r_2). \quad (14,5)$$

Преобразуем это уравнение, введя новые координаты \mathbf{R} и \mathbf{r} , определяемые соотношением

$$\left. \begin{array}{l} \mathbf{R} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}, \\ \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2. \end{array} \right\} \quad (14,6)$$

Заметим, что новые переменные совершенно аналогичны координатам центра тяжести и относительного движения в классической механике. В результате несложных, но несколько длиных преобразований уравнение Шредингера преобразуется к виду

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_R \psi - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r \psi + U(r) \psi = E \psi. \quad (14,7)$$

Здесь M и μ — полная и приведенная массы системы

$$\left. \begin{array}{l} M = m_1 + m_2, \\ \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \end{array} \right\} \quad (14,8)$$

Мы видим, что левая часть уравнения Шредингера опять распадается на сумму двух слагаемых и имеет вид, аналогичный уравнению (14,3). В этом случае решение уравнения Шредингера можно представить в виде

$$\psi(r_1, r_2) = \varphi(\mathbf{R}) \psi_0(\mathbf{r}). \quad (14,9)$$

Подставляя (14,9) в (14,7) и повторяя преобразования, проведенные ранее, получаем

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_R \varphi = E_R \varphi, \quad (14,10)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r \psi_0 + U(r) \psi_0 = E_r \psi_0, \quad (14,11)$$

$$E_R + E_r = E. \quad (14,12)$$

Уравнение (14,10) является уравнением Шредингера для свободной частицы с массой M . Его решением служит функция

$$\varphi(\mathbf{R}) = A e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{P} \cdot \mathbf{R}}, \quad (14,13)$$

где через \mathbf{P} обозначен полный импульс системы.

Величина E_R равна

$$E_R = \frac{P^2}{2M}$$

и является кинетической энергией движения системы как целого.

Таким образом, в соответствии с (14,9) и (14,13) решение уравнения Шредингера может быть представлено в виде

$$\Psi(r_1, r_2) = A e^{\frac{i}{\hbar} PR} \psi_0(r). \quad (14,14)$$

Из полученных формул видно, что центр тяжести системы движется в пространстве как свободная частица, а относительное движение частиц совершается независимо от движения центра тяжести и описывается функцией ψ_0 , удовлетворяющей уравнению (14,11). Полная энергия системы складывается из энергий относительного движения и движения центра тяжести. Мы видим, следовательно, что в квантовой механике, как и в классической физике, задача движения двух частиц, потенциальная энергия взаимодействия U которых зависит только от расстояния между ними $U(|r_1 - r_2|)$, сводится к задаче движения одной частицы с приведенной массой μ во внешнем поле U .

С другой стороны, соотношение (15,14) можно написать в виде

$$\psi(x) = \int G(x, x') \varphi(x') dx', \quad (15,15)$$

где функция $G(x, x')$, называемая функцией Грина уравнения (15,13), удовлетворяет соотношению

$$\hat{F}G(x, x') = \delta(x - x'). \quad (15,16)$$

Действительно, если мы подействуем на правую и левую части равенства (15,15) оператором \hat{F} , то при условии (15,16) мы опять придем к соотношению (15,13). Сравнивая (15,14) и (15,15), мы видим, что функция Грина $G(x, x')$ является ядром интегрального оператора \hat{F}^{-1} . Из уравнения (15,16) функция Грина $G(x, x')$ определяется неоднозначно. Для однозначного определения нужно задать еще некоторые условия типа граничных условий.

Соотношение (15,13) можно рассматривать как некоторое уравнение относительно функции $\psi(x)$ с заданной функцией $\varphi(x)$, решение которого дается формулой (15,15). Следует только иметь в виду, что для получения общего решения мы должны добавить к (15,15) общее решение $\psi_0(x)$ однородного уравнения

$$\hat{F}\psi_0(x) = 0.$$

Тогда имеем

$$\psi(x) = \psi_0(x) + \int G(x, x') \varphi(x') dx'. \quad (15,17)$$

Найденное соотношение понадобится нам в дальнейшем.

§ 16. Собственные значения и собственные функции операторов

Рассмотрим операторное соотношение

$$\hat{F}\psi = F\psi. \quad (16,1)$$

Соотношение (16,1) означает, что при применении оператора \hat{F} к функции ψ снова получается функция ψ , умноженная на некоторую постоянную F . Совершенно очевидно, что при данном виде оператора \hat{F} соотношению (16,1) может удовлетворять отнюдь не всякая функция ψ . Иными словами, соотношение (16,1) является уравнением. Вид функции ψ может быть получен путем решения уравнения (16,1). Если оператор \hat{F} является линейным дифференциальным оператором, то уравнение (16,1) будет дифференциальным уравнением. Поскольку из вида уравнения

сразу ясно, что $\psi = 0$ является его тривиальным решением, (16,1) представляет линейное однородное дифференциальное уравнение. Исследование таких линейных однородных уравнений является важнейшей задачей теории операторов.

В дальнейшем нас будут интересовать не любые операторы \hat{F} и функции ψ , а лишь функции, удовлетворяющие определенным условиям:

1) функция ψ должна существовать во всей области изменения независимых переменных. Например, в случае декартовых координат, в области $-\infty < x < \infty$, $-\infty < y < \infty$, $-\infty < z < \infty$;

2) в области существования функция ψ должна быть конечной и непрерывной, вместе со своей первой производной: за исключением, может быть, особых точек;

3) функция ψ должна быть однозначна.

Совокупность условий 1)—3) мы будем именовать стандартными условиями. Оказывается, что уравнение (16,1), вообще говоря, имеет решения, отличные от тривиального и удовлетворяющие стандартным условиям не при всех значениях параметра F , а лишь при некоторых избранных его значениях. Избранные значения F , при которых существуют нетривиальные решения уравнения (16,1), именуются собственными значениями оператора \hat{F} , а соответствующие им решения уравнения (16,1) — собственными функциями оператора \hat{F} .

Приведем прежде всего знакомые уже нам задачи о собственных функциях и собственных значениях.

1) При рассмотрении задачи о движении частицы в потенциальной яме мы решали уравнение (16,1) с дифференциальным оператором $\hat{F} = -\frac{d^2}{dx^2}$. Границные условия приводили к собственным числам (8,5) и собственным функциям (8,7) оператора \hat{F} .

2). Если при том же виде оператора мы не требуем обращения ψ в нуль на границах промежутка $(0, l)$, то решения (8,2) будут иметь вид

$$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}.$$

Если $k^2 > 0$, то при всех значениях x функция ψ конечна, так что решение удовлетворяет стандартным условиям. При отрицательных k^2

$$\psi = Ae^{-kx} + Be^{kx}, \quad \text{где } k = ix,$$

решений, удовлетворяющих стандартным условиям, не существует.

3) В задаче об осцилляторе мы рассматривали решение уравнения (16,1) для оператора (см. (10,3))

$$\hat{F} = -\frac{d^2}{dx^2} + x^2.$$

Задача имела решения при $F = \frac{2E}{\hbar\omega} = 2n + 1$.

Из приведенных примеров ясно, что совокупность собственных значений оператора, которую мы будем именовать его спектром, может быть как дискретной (пример 1 и 3), так и непрерывной (пример 2). В первом случае мы будем именовать спектр дискретным, во втором — непрерывным или сплошным. Можно доказать, что собственные функции, отвечающие дискретному спектру собственных значений, — квадратично интегрируемы, т. е. интеграл $\int |\psi|^2 dV$ сходится. Собственные функции, отвечающие сплошному спектру собственных значений, — квадратично неинтегрируемы. Если каждому собственному значению оператора принадлежит одна и только одна собственная функция ψ , спектр носит название невырожденного. Если, напротив, одному собственному значению F отвечает несколько, например s различных собственных функций, то данное собственное значение называют вырожденным с кратностью вырождения s .

Приведенные примеры важны в том отношении, что они проясняют наш интерес к теории операторов. Задача о нахождении решения уравнения Шредингера представляет частный случай задачи о собственных функциях операторов определенного вида.

Прежде чем от этого эвристического рассуждения перейти к установлению более полной связи между понятиями квантовой механики и теорией линейных операторов, необходимо еще рассмотреть некоторые важные свойства операторов определенного класса.

§ 17. Эрмитовы операторы

Собственные значения F в операторном уравнении (16,1) могут быть, вообще говоря, комплексными. Нас, однако, будут интересовать лишь такие уравнения, которые имеют только вещественным собственным значениям. Оказывается, что существует класс операторов, которые могут обладать только вещественными собственными значениями. Такие операторы носят название эрмитовых или самосопряженных. Каждому линейному оператору \hat{F} можно сопоставить некоторый другой оператор \hat{F}^* , который мы будем называть оператором, сопряженным к данному, или эрмитово сопряженным. Сопряженный оператор

определяется условием

$$\int \psi_1^* \hat{F} \psi_2 dV = \int \psi_2 (\hat{F}^+ \psi_1)^* dV. \quad (17,1)$$

Здесь, как всегда, звездочкой обозначены комплексно сопряженные величины. Интегрирование в (17,1) ведется по всей области изменения независимых переменных. Через dV мы обозначили элемент объема этой области.

Функции ψ_1 , ψ_2 должны удовлетворять необходимым требованиям для сходимости интегралов в (17,1). Кроме того, они должны удовлетворять некоторым граничным условиям, которые обычно сводятся к требованию, чтобы функции ψ_1 и ψ_2 обращались в нуль на бесконечности. В остальном же функции ψ_1 и ψ_2 достаточно произвольны. Если оператор \hat{F} совпадает со своим сопряженным оператором $\hat{F}^+ = \hat{F}$, то такой оператор называют эрмитовым или самосопряженным.

Соотношение (17,1) в этом случае имеет вид

$$\int \psi_1^* \hat{F} \psi_2 dV = \int \psi_2 \hat{F}^* \psi_1^* dV. \quad (17,2)$$

Здесь мы через \hat{F}^* обозначили оператор, определяемый соотношением

$$\hat{F}^* \psi^* = (\hat{F} \psi)^*.$$

В качестве примера найдем оператор, сопряженный к оператору дифференцирования $\hat{F} = \frac{d}{dx}$. Полагая, что функции ψ_1 , ψ_2 обращаются в нуль на бесконечности, получаем, производя в (17,1) интегрирование по частям:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \frac{d}{dx} \psi_2 dx = - \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2 \frac{d\psi_1^*}{dx} dx.$$

Сравнивая с (17,1), находим оператор \hat{F}^+ :

$$\hat{F}^+ = - \frac{d}{dx}.$$

Мы видим, что оператор \hat{F}^+ в данном случае не совпадает с оператором \hat{F} , т. е. оператор дифференцирования не является самосопряженным. Если, однако, в качестве оператора \hat{F} взять оператор $i \frac{d}{dx}$, то легко видеть, что такой оператор уже будет эрмитовым. Действительно, в этом случае имеем, интегрируя по частям:

$$i \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \frac{d}{dx} \psi_2 dx = - i \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2^* \frac{d}{dx} \psi_1^* dx,$$

и соотношение (17,2) теперь выполняется. Отсюда следует, что оператор $\hat{F} = i \frac{d}{dx}$ эрмитов.

Определим еще оператор $\tilde{\hat{F}}$, который называется оператором, транспонированным с исходным оператором \hat{F} :

$$\int \psi_1^* \hat{F} \psi_2 dV = \int \psi_2 \tilde{\hat{F}} \psi_1^* dV. \quad (17,3)$$

Сравнивая (17,3) с (17,1), получаем

$$\hat{F}^+ = \tilde{\hat{F}}^*.$$

Найдем далее оператор \hat{L}^+ , сопряженный оператору \hat{L} , являющемуся произведением двух операторов $\hat{L} = \hat{F}\hat{R}$. Из определения (17,1) имеем

$$\int \psi_1^* \hat{F} (\hat{R} \psi_2) dV = \int (\hat{R} \psi_2) (\hat{F}^+ \psi_1)^* dV.$$

Поменяем функции $(\hat{R} \psi_2)$ и $(\hat{F}^+ \psi_1)$ местами. Тогда получим

$$\int \psi_1^* \hat{F} \hat{R} \psi_2 dV = \int (\hat{F}^+ \psi_1)^* \hat{R} \psi_2 dV.$$

Используем, далее, опять соотношение (17,1)

$$\int \psi_1^* \hat{F} \hat{R} \psi_2 dV = \int \psi_2 (\hat{R}^+ (\hat{F}^+ \psi_1))^* dV.$$

Из этого выражения получаем оператор $\hat{L}^+ = (\hat{F}\hat{R})^+$

$$(\hat{F}\hat{R})^+ = \hat{R}^+ \hat{F}^+. \quad (17,4)$$

Мы видим, что оператор, сопряженный произведению, равен произведению сопряженных операторов, взятых, однако, в обратном порядке. Таким образом, если операторы \hat{F} и \hat{R} самосопряженные, т. е. $\hat{F}^+ = \hat{F}$, $\hat{R}^+ = \hat{R}$, то их произведение будет самосопряженным оператором только в том случае, если они коммутируют. Действительно, при этих условиях имеем

$$(\hat{F}\hat{R})^+ = \hat{R}\hat{F} = \hat{F}\hat{R}. \quad (17,5)$$

Таким образом, если оператор \hat{F} эрмитов, то из (17,5) следует, что если оператор \hat{F} эрмитов, то эрмитовым будет и оператор $\hat{F}^2 = \hat{F}\hat{F}$, а также вообще оператор $\hat{F}^n = \underbrace{\hat{F} \cdot \hat{F} \dots \hat{F}}_n$, где n — целое положительное число.

Перейдем теперь к доказательству основной теоремы о вещественности собственных значений эрмитовых операторов.

Для этого перепишем еще раз уравнение (16,1), предположив для конкретности, что оператор \hat{F} обладает дискретным спектром

$$\hat{F}\psi_n = F_n \psi_n.$$

Умножив уравнение слева на ψ_n^* и интегрируя, получаем

$$F_n = \frac{\int \psi_n^* \hat{F} \psi_n dV}{\int |\psi_n|^2 dV}.$$

Если оператор \hat{F} эрмитов, то легко видеть, что собственные значения F_n , определенные в (16,1), вещественны. Действительно, учитывая условия эрмитовости (17,2), находим

$$F_n^* = \frac{\int \psi_n \hat{F} \psi_n^* dV}{\int |\psi_n|^2 dV} = F_n.$$

Таким образом, мы доказали, что эрмитовы (самосопряженные) операторы имеют только действительные собственные значения.

§ 18. Ортогональность и нормировка собственных функций эрмитовых операторов

Собственные функции линейного эрмитового оператора \hat{F} , отвечающие различным собственным значениям F_n и F_m , взаимно ортогональны, т. е. удовлетворяют соотношению

$$\int \psi_m^* \psi_n dV = 0 \quad (\text{при } m \neq n). \quad (18,1)$$

Действительно, функции ψ_n и ψ_m^* удовлетворяют уравнениям (16,1)

$$\hat{F}\psi_n = F_n \psi_n, \quad \hat{F}^* \psi_m^* = F_m \psi_m^*. \quad (18,2)$$

Поскольку оператор \hat{F} эрмитов, имеем

$$\int \psi_m^* \hat{F} \psi_n dV = \int \psi_n \hat{F}^* \psi_m^* dV. \quad (18,3)$$

Используя уравнения (18,2), перепишем равенство (18,3) в виде

$$F_m \int \psi_m^* \psi_n dV = F_n \int \psi_n^* \psi_m dV.$$

Отсюда следует:

$$(F_m - F_n) \int \psi_m^* \psi_n dV = 0. \quad (18,4)$$

Таким образом, в выборе коэффициентов a_{kl} остается еще известный произвол.

Рассмотрим, наконец, волновые функции сплошного спектра. Для волновых функций сплошного спектра $\psi_F(x)$ условие ортогональности доказывается аналогично (18,3) — (18,5):

$$\int \psi_F^*(x) \psi_{F'}(x) dV = 0. \quad (18,11)$$

С другой стороны, условие нормировки уже не может быть записано в виде (18,6), так как волновые функции сплошного спектра квадратично не интегрируемы. Интеграл $\int |\psi_F|^2 dV$ для них расходится. Эта расходимость связана с тем, что собственные функции сплошного спектра не обращаются в нуль на бесконечности. Собственные функции сплошного спектра удобно нормировать на δ -функцию Дирака (см. приложение III), так что условия ортогональности и нормировки могут быть выражены аналогично (18,7)

$$\int \psi_F^*(x) \psi_{F'}(x) dV = \delta(F - F'). \quad (18,12)$$

Нормировка на δ -функцию, конечно, не является единственной возможной. Ниже мы встретимся и с другими способами нормировки собственных функций сплошного спектра (см., например, § 26).

§ 19. Разложение по собственным функциям

В предыдущем параграфе мы доказали, что система собственных функций произвольного линейного самосопряженного оператора является системой ортогональных функций. Оказывается, что такая система функций является полной. Произвольную непрерывную функцию, определенную в той же области изменения независимых переменных и удовлетворяющую широкому классу условий, можно разложить по этой системе собственных функций¹⁾.

Мы приведем здесь сперва условия полноты системы собственных функций для случая оператора F , обладающего дискретным спектром. Напишем разложение функции ψ в ряд по собственным функциям ψ_n , предполагая последние нормированными на единицу, в виде

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x). \quad (19,1)$$

¹⁾ В. А. Смирнов, Курс высшей математики, Физматгиз, 1958, т. IV, стр. 133.

Амплитуды c_n можно определить, воспользовавшись ортогональностью собственных функций. Умножая (19,1) на $\psi_m^*(x)$ и интегрируя по всей области изменения независимых переменных, получаем

$$\int \psi_m^*(x) \psi(x) dV = \sum_n c_n \int \psi_m^*(x) \psi_n(x) dV.$$

При этом мы изменили порядок суммирования и интегрирования. В силу ортогональности собственных функций (18,7), из всех членов суммы, стоящей в правой части равенства, отличен от нуля только член с $n = m$. Соответственно имеем

$$c_m = \int \psi_m^*(x) \psi(x) dV. \quad (19,2)$$

Подставляя это выражение в (19,1) и снова изменяя порядок суммирования и интегрирования, получаем

$$\psi(x) = \int \psi(x') \left(\sum_n \psi_n^*(x') \psi_n(x) \right) dV'. \quad (19,3)$$

Для того чтобы это выражение было справедливым для произвольной непрерывной функции $\psi(x)$, необходимо выполнение равенства

$$\sum_n \psi_n^*(x') \psi_n(x) = \delta(x - x'). \quad (19,4)$$

Соотношение (19,4) выражает условие полноты системы собственных функций $\psi_n(x)$. Если оператор \hat{F} обладает сплошным спектром, то разложение функции $\psi(x)$ по его собственным функциям представится уже не суммой, а интегралом

$$\psi(x) = \int c(F) \psi_F(x) dF. \quad (19,5)$$

Амплитуды $c(F)$ находятся так же, как и в случае дискретного спектра. Умножая левую и правую части уравнения (19,5) на функцию $\psi_{F'}^*(x)$ и интегрируя по всей области изменения независимых переменных, находим

$$\int \psi_{F'}^*(x) \psi(x) dV = \int c(F) dF \int \psi_{F'}^*(x) \psi_F(x) dV.$$

Предполагая, что собственные функции $\psi_F(x)$ нормированы на δ -функцию, окончательно получаем

$$c(F) = \int \psi_F^*(x) \psi(x) dV. \quad (19,6)$$

С частным случаем подобного разложения (разложения по плоским волнам) мы уже встречались в § 3. Условие полноты в случае сплошного спектра записывается аналогично (19.4)

$$\int \psi_F^*(x') \psi_F(x) dF = \delta(x - x'). \quad (19.7)$$

§ 20. Квантовомеханические величины и операторы

Мы можем теперь перейти к обсуждению основного постулата квантовой механики, устанавливающего связь между реальными физическими величинами, характеризующими свойства квантовомеханических систем, и математическим аппаратом квантовой механики.

В классической механике состояние системы определяется совокупностью координат и импульсов (или величин, выражающихся через них), входящих в уравнение движения. Все величины, характеризующие состояние системы, называют механическими величинами. Их также часто именуют физическими величинами или динамическими переменными.

На примерах, разобранных выше, были выяснены некоторые свойства квантовых систем. К ним относятся в первую очередь:

1) наличие соотношения неопределенности между значениями канонически сопряженных физических величин (таких, как, например, координата и импульс);

2) существование дискретного и непрерывного спектров значений физических величин (например, энергии квантового осциллятора и свободной частицы);

3) существование суперпозиции квантовых состояний (например, суперпозиций состояний свободной частицы);

4) непрерывный переход от понятий квантовой механики к понятиям классической механики при переходе к системам, в которых можно считать постоянную Планка бесконечно малой величиной, а квантовые числа — бесконечно большими (принцип соответствия).

Первая и вторая особенности квантовомеханических величин как раз соответствуют свойствам линейных операторов — их некоммутативности и существование спектра собственных значений. Поэтому естественно высказать следующее основное допущение: «каждой квантовомеханической величине F соответствует некоторый линейный эрмитовый оператор \hat{F} . Спектр собственных значений оператора \hat{F} представляет спектр возможных (измеряемых) значений этой величины».

В качестве исходных операторов можно выбрать операторы координаты и импульса.

Оператор координаты \hat{r} , как и всякий оператор, отвечающий независимой переменной, сводится к умножению на эту переменную, т. е.

$$\hat{x} = x; \quad \hat{y} = y; \quad \hat{z} = z. \quad (20,3)$$

Для установления вида оператора импульса $\hat{\mathbf{p}}$ можно воспользоваться тем, что свободная частица описывается уравнением Шредингера (6,5)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi = E\psi.$$

С другой стороны, это уравнение можно в силу сказанного выше написать как

$$\frac{1}{i} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) \psi = E\psi.$$

Отсюда следует, что операторы \hat{p}_x , \hat{p}_y , \hat{p}_z могут быть выбраны в виде

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}; \quad \hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}; \quad \hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}; \quad \hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i} \nabla. \quad (20,4)$$

Таким образом, оператор компоненты импульса сводится к дифференцированию по соответствующей координате. Множитель i обеспечивает эрмитовость оператора $\hat{\mathbf{p}}$. Прежде чем перейти к построению операторов, отвечающих квантовомеханическим величинам, более последовательным методом, рассмотрим два принципиальных вопроса: вопрос о смысле собственных функций операторов и о возможности одновременного измерения двух квантовомеханических величин.

§ 21. Волновая функция и вероятность результатов измерений

Пусть \hat{F} представляет некоторый квантовомеханический оператор, для которого можно написать:

$$\hat{F} \psi = F_n \psi$$

Для определенности будем считать, что оператор \hat{F} имеет дискретный спектр собственных значений F_n и каждому из них отвечает одна собственная функция ψ_n (спектр невырожденный). Поскольку собственные функции ψ_n образуют полную систему функций, волновую функцию ψ можно разложить в ряд

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n. \quad (21,1)$$

На основании принципа суперпозиции мы можем заключить, что состояние системы, описываемое волновой функцией ψ , может быть представлено в виде суперпозиции состояний с определенными значениями F_n физической величины F .

Амплитуда c_m в разложении (21,1) показывает, с каким весом в состоянии ψ представлено состояние ψ_m . Иными словами, амплитуда c_m характеризует вероятность того, что при измерениях величины F , производимых над системой, находящейся в состоянии с волновой функцией ψ , будет обнаружено значение, равное F_m . В квантовой механике принимается, что указанная вероятность равна квадрату модуля амплитуды разложения $|c_m|^2$. Таким образом, если мы хотим найти вероятность того, что при измерениях, производимых над системой в состоянии ψ , для физической величины F будет найдено значение F_m , следует разложить волновую функцию ψ по собственным функциям оператора \hat{F} . Квадрат модуля соответствующей амплитуды разложения $|c_m|^2$ дает искомую вероятность. Если величина F изменяется непрерывно (сплошной спектр), то можно говорить о вероятности того, что при измерении будет получено значение F , лежащее в интервале между F и $F + dF$. Соответствующая вероятность дается выражением

$$dW = |c(F)|^2 dF. \quad (21,2)$$

Так, при разложении ψ по плоским волнам (см. § 3) квадрат модуля соответствующей амплитуды разложения дает вероятность того, что при измерении получится некоторое заданное значение импульса.

Вероятности измерений заданных значений величины F , определенные, как это указано выше, удовлетворяют соотношениям:

$$\left. \begin{aligned} \sum_n |c_n|^2 &= 1, \\ \int |c(F)|^2 dF &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (21,3)$$

(при условии, что волновая функция ψ является квадратично-интегрируемой, а собственные функции оператора \hat{F} нормированы условием (18,7) или (18,12)).

Докажем в виде примера последнее из этих соотношений. Пользуясь (19,5) и (19,6), получаем

$$\begin{aligned} \int c^*(F) c(F) dF &= \int c^*(F) dF \int \psi_F^*(x) \psi(x) dV = \\ &= \int \psi(x) dV \int c^*(F) \psi_F^*(x) dF = \int \psi(x) \psi^*(x) dV = 1. \end{aligned} \quad (21,4)$$

Совокупность амплитуд c_n (или $c(F)$ в случае сплошного задания амплитуд разложения волновой функции по собственным функциям какого-либо оператора эквивалентно заданию самой волновой функции).

В связи с этим часто применяется следующая терминология. Волновая функция $\psi(x)$ называется волновой функцией, заданной в координатном представлении (x -представлении); совокупность всех амплитуд $c(F)$ называют волновой функцией в F -представлении. В этом смысле соотношения (19,5) и (19,6) следует считать совершенно симметричными. Соотношение (19,5) выражает разложение волновой функции ψ , взятой в координатном представлении, по собственным функциям $\psi_F(x)$ оператора \hat{F} , взятым также в x -представлении. Амплитуды разложения $c(F)$ представляют волновую функцию в F -представлении. С другой стороны, соотношение (19,6) выражает разложение волновой функции $c(F)$, взятой в F -представлении, по функциям $\psi_F^*(x)$, которые имеют смысл собственных функций оператора координаты, взятых в F -представлении (ср. (48,19)). Амплитуды разложения $\psi(x)$ представляют собой волновую функцию в x -представлении. Мы будем говорить также, что некоторый оператор \hat{D} задан в F -представлении, если он действует на функцию, заданную в F -представлении, например, $\hat{D}c(F) = b(F)$. С этой точки зрения, сформулированное нами утверждение, что $|c(F)|^2dF$ равно вероятности обнаружить систему в состоянии с заданным значением F , становится почти очевидным. Действительно, $|\psi(x)|^2dx$ есть вероятность того, что координата частицы лежит в интервале dx . Ввиду равноправия x - и F -представлений $|c(F)|^2dF$ естественно трактовать как вероятность того, что измерение величины F приведет к ее значению, лежащему в интервале между F и $F + dF$.

§ 22. Средние значения

Предположим, что состояние системы описывается волновой функцией $\psi(x)$, которая не является собственной функцией оператора \hat{F} , отвечающего квантовомеханической величине F . Как мы уже выяснили выше, это означает, что в данном состоянии величина F не имеет определенного значения. При измерениях, производимых над системой, может с известной вероятностью получиться любое собственное значение F_n . В связи с этим естественно попытаться найти среднее значение величины F в данном состоянии. Под средним мы, как всегда, понимаем математическое ожидание (среднее арифметическое) данной величины.

Мы видим, что полученное выражение отличается от результата, даваемого формулой (23,7), наличием двойной суммы, которая выражает своеобразную интерференцию между состояниями. В случае «смешанных» состояний такая интерференция отсутствует.

Все приведенные рассуждения непосредственно обобщаются и на случай сплошного спектра.

§ 24. Неравенства Гейзенберга

Мы выяснили в предыдущем параграфе условия, при которых возможно одновременное измерение двух физических величин. Предположим теперь, что две физические величины F и R одновременно не имеют определенных значений. Тогда операторы, отвечающие этим величинам \hat{F} и \hat{R} , не коммутируют между собой. Предположим, что имеет место соотношение

$$\hat{F}\hat{R} - \hat{R}\hat{F} = i\hat{B}, \quad (24,1)$$

где \hat{B} , как это следует из (17,4), некоторый эрмитов оператор.

Представляет интерес определить в общем виде, каково минимально возможное значение произведения флуктуаций данных величин. За меру, характеризующую отклонения отдельных результатов измерения величин F и R от их средних значений, выберем среднеквадратичные отклонения (дисперсии) $\overline{\Delta F^2}$ и $\overline{\Delta R^2}$, где

$$\Delta F = F - \bar{F}, \quad \Delta R = R - \bar{R}.$$

Для среднеквадратичных отклонений соответственно имеем

$$\begin{aligned} \overline{\Delta F^2} &= \overline{(F - \bar{F})^2} = \bar{F^2} - \bar{F}^2, \\ \overline{\Delta R^2} &= \overline{(R - \bar{R})^2} = \bar{R^2} - \bar{R}^2. \end{aligned} \quad (24,2)$$

Не ограничивая общности, мы можем положить $\bar{F} = 0$ и $\bar{R} = 0$ (иными словами, понимать под F и R отклонение этих величин от их среднего значения).

Рассмотрим интеграл

$$J(\alpha) = \int |(\alpha\hat{F} - i\hat{R})\psi|^2 dV. \quad (24,3)$$

Здесь ψ — волновая функция, интегрирование производится по всей области изменения независимых переменных, а α — произвольный вещественный параметр. Интеграл (24,3) является неотрицательным $J(\alpha) \geq 0$. Перепишем его в виде

$$J(\alpha) = \int (\alpha\hat{F} - i\hat{R})\psi \cdot (\alpha\hat{F}^* + i\hat{R}^*)\psi^* dV.$$

Воспользовавшись самосопряженностью операторов \hat{F} и \hat{R} , получаем

$$\begin{aligned} J(\alpha) &= \int \psi^*(\alpha\hat{F} + i\hat{R})(\alpha\hat{F} - i\hat{R})\psi dV = \\ &= \int \psi^*(\alpha^2\hat{F}^2 - \alpha i(\hat{F}\hat{R} - \hat{R}\hat{F}) + \hat{R}^2)\psi dV. \end{aligned}$$

Учитывая (24,1) и используя выражение (22,4) для среднего значения, имеем

$$J(\alpha) = \alpha^2 \overline{F^2} + \alpha \overline{B} + \overline{R^2} = \alpha^2 \overline{\Delta F^2} + \alpha \overline{B} + \overline{\Delta R^2}.$$

Условие того, что этот квадратичный по α трехчлен не отрицателен, запишется в виде

$$4 \overline{\Delta F^2} \overline{\Delta R^2} \geq \overline{B}^2 \quad (24,4)$$

или

$$\sqrt{\overline{\Delta F^2} \overline{\Delta R^2}} \geq \frac{1}{2} |\overline{B}|. \quad (24,5)$$

Формула (24,5) дает искомое соотношение между погрешностями ΔF и ΔR . Она устанавливает минимально возможное значение произведения этих погрешностей.

Рассмотрим частный случай, взяв за величины F и R соответственно p_x и x . Тогда из (20,3) и (20,4) следует $\hat{B} = -\hbar$, и мы имеем:

$$\sqrt{\overline{\Delta p_x^2}} \sqrt{\overline{\Delta x^2}} \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (24,6)$$

Таким образом, соотношение неопределенности (24,5) имеет вполне общий характер. Соотношение неопределенности для координаты и импульса является частным случаем соотношения (24,5).

Все сопряженные квантовомеханические величины не могут быть измерены одновременно. Минимальные неточности в их значениях при одновременном измерении связаны с величиной \overline{B} . Наоборот, коммутирующие между собой квантовомеханические величины, для которых $\hat{B} = 0$, могут быть измерены одновременно с произвольной степенью точности.

§ 25. Скобки Пуассона

Мы рассмотрели в § 20 один из возможных методов нахождения операторов, изображающих те или иные физические величины. Более последовательно этот вопрос был рассмотрен Дираком. Дирак предположил, что в квантовой механике, так же, как и в классической, можно ввести понятие скобок Пуассона,

сона¹⁾). Так, если двум классическим величинам F, R отвечает скобка Пуассона,

$$[F, R] = - \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial p_i} \frac{\partial R}{\partial q_i} - \frac{\partial F}{\partial q_i} \frac{\partial R}{\partial p_i} \right),$$

то изображающим эти величины операторам \hat{F}, \hat{R} отвечает квантовая скобка Пуассона $[\hat{F}, \hat{R}]$. Далее предполагалось, что свойства квантовых скобок Пуассона в точности соответствуют свойствам классических скобок Пуассона с тем лишь условием, что для квантовых скобок существен порядок сомножителей. Выпишем свойства скобок Пуассона:

$$[\hat{F}, \hat{R}] = - [\hat{R}, \hat{F}], \quad (25,1)$$

$$[\hat{F}, C] = 0, \quad (25,2)$$

где C — число.

$$[\hat{F}_1 + \hat{F}_2, \hat{R}] = [\hat{F}_1, \hat{R}] + [\hat{F}_2, \hat{R}], \quad (25,3)$$

$$[\hat{F}, \hat{R}_1 + \hat{R}_2] = [\hat{F}, \hat{R}_1] + [\hat{F}, \hat{R}_2], \quad (25,4)$$

$$[\hat{F}_1 \hat{F}_2, \hat{R}] = [\hat{F}_1, \hat{R}] \hat{F}_2 + \hat{F}_1 [\hat{F}_2, \hat{R}], \quad (25,5)$$

$$[\hat{F}, \hat{R}_1 \hat{R}_2] = [\hat{F}, \hat{R}_1] \hat{R}_2 + \hat{R}_1 [\hat{F}, \hat{R}_2], \quad (25,6)$$

$$[\hat{F}_1, [\hat{F}_2, \hat{F}_3]] + [\hat{F}_3, [\hat{F}_1, \hat{F}_2]] + [\hat{F}_2, [\hat{F}_3, \hat{F}_1]] = 0. \quad (25,7)$$

Выбор скобок Пуассона как основы для построения системы квантовомеханических операторов связан с тем, что они, как мы увидим, непосредственно выражаются через коммутаторы соответствующих операторов. Последняя комбинация операторов является основой для их физического толкования.

Рассмотрим скобку Пуассона $[\hat{F}_1 \hat{F}_2, \hat{R}_1 \hat{R}_2]$, для вычисления которой можно воспользоваться выражениями (25,5) и (25,6). Соответственно получим:

$$\begin{aligned} [\hat{F}_1 \hat{F}_2, \hat{R}_1 \hat{R}_2] &= [\hat{F}_1, \hat{R}_1 \hat{R}_2] \hat{F}_2 + \hat{F}_1 [\hat{F}_2, \hat{R}_1 \hat{R}_2] = \\ &= [\hat{F}_1, \hat{R}_1] \hat{R}_2 \hat{F}_2 + \hat{R}_1 [\hat{F}_1, \hat{R}_2] \hat{F}_2 + \hat{F}_1 [\hat{F}_2, \hat{R}_1] \hat{R}_2 + \hat{F}_1 \hat{R}_1 [\hat{F}_2, \hat{R}_2] \end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned} [\hat{F}_1 \hat{F}_2, \hat{R}_1 \hat{R}_2] &= [\hat{F}_1 \hat{F}_2, \hat{R}_1] \hat{R}_2 + \hat{R}_1 [\hat{F}_1 \hat{F}_2, \hat{R}_2] = \\ &= \hat{F}_1 [\hat{F}_2, \hat{R}_1] \hat{R}_2 + [\hat{F}_1, \hat{R}_1] \hat{F}_2 \hat{R}_2 + \hat{R}_1 \hat{F}_1 [\hat{F}_2, \hat{R}_2] + \hat{R}_1 [\hat{F}_1, \hat{R}_2] \hat{F}_2. \end{aligned}$$

¹⁾ О скобках Пуассона в классической механике см. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Механика, Физматгиз, 1958, стр. 169; Г. Голдстейн, Классическая механика, Гостехиздат, 1957, стр. 274.

Приравнивая оба полученных результата, находим

$$[\hat{F}_1 \hat{R}_1 - \hat{R}_1 \hat{F}_1] [\hat{F}_2, \hat{R}_2] = [\hat{F}_1, \hat{R}_1] (\hat{F}_2 \hat{R}_2 - \hat{R}_2 \hat{F}_2).$$

Поскольку последнее равенство должно удовлетворяться тождественно, имеем:

$$\begin{aligned} [\hat{F}_1, \hat{R}_1] &= iC (\hat{F}_1 \hat{R}_1 - \hat{R}_1 \hat{F}_1), \\ [\hat{F}_2, \hat{R}_2] &= iC (\hat{F}_2 \hat{R}_2 - \hat{R}_2 \hat{F}_2), \end{aligned}$$

где C — некоторая вещественная постоянная.

Вещественность C следует из того, что скобка Пуассона двух действительных переменных также должна быть вещественной. Так, если $\hat{F}^+ = \hat{F}$, $\hat{R}^+ = \hat{R}$, то должно быть $[\hat{F}, \hat{R}]^+ = [\hat{F}, \hat{R}]$. Однако

$$[\hat{F}, \hat{R}]^+ = -iC^* (\hat{F}\hat{R} - \hat{R}\hat{F})^+ = -iC^* (\hat{R}\hat{F} - \hat{F}\hat{R}) = \frac{C^*}{C} [\hat{F}, \hat{R}]$$

и поэтому $C^* = C$. Из классической теории скобок Пуассона следует, что постоянная C имеет размерность $1/\text{эрг сек}$. Ее числовое значение может быть определено только путем сравнения выводов теории с опытными данными. Оно оказалось равным $\frac{1}{\hbar}$. Окончательно имеем

$$(\hat{F}\hat{R} - \hat{R}\hat{F}) = \frac{\hbar}{i} [\hat{F}, \hat{R}]. \quad (25,8)$$

При переходе к классической механике¹⁾, т. е. при $\hbar \rightarrow 0$ коммутатор $\{\hat{F}\hat{R}\}$, как это и следовало ожидать, обращается в нуль. Естественно допустить, что, хотя бы в простейших случаях, сами квантовые скобки Пуассона имеют те же значения, что и классические скобки. Для канонически сопряженных переменных координат и импульсов в классической механике имеем

$$\begin{aligned} [p_i, p_k] &= 0, \\ [x_i, x_k] &= 0, \\ [p_i, x_k] &= \delta_{ik} \quad (i, k = 1, 2, 3). \end{aligned} \quad (25,9)$$

Здесь и в дальнейшем мы используем такие обозначения:

$$\begin{aligned} x_1 &= x, & p_1 &= p_x, \\ x_2 &= y, & p_2 &= p_y, \\ x_3 &= z, & p_3 &= p_z. \end{aligned}$$

Такие же выражения можно написать для квантовых операторов координаты и проекции импульса. Поэтому коммутаторы

¹⁾ Подробнее см. гл. V.

соответствующих величин приобретают вид:

$$\begin{aligned}\hat{x}_i \hat{x}_k - \hat{x}_k \hat{x}_i &= 0, \\ \hat{p}_i \hat{p}_k - \hat{p}_k \hat{p}_i &= 0, \\ \hat{p}_i \hat{x}_k - \hat{x}_k \hat{p}_i &= \frac{\hbar}{i} \delta_{ik} \quad (i, k = 1, 2, 3).\end{aligned}\quad (25,10)$$

Мы воспользуемся этими равенствами для определения операторов координаты и импульса.

§ 26. Операторы и собственные функции координаты и импульса

Начнем с установления вида операторов в координатном представлении¹⁾. В этом представлении волновая функция, характеризующая состояние частицы, зависит от ее координат $\psi(x, y, z)$. Координаты x, y, z являются независимыми переменными. Поэтому отвечающие им операторы, в соответствии с выводами § 20 и § 22, сводятся к умножению на эти координаты

$$\hat{x}_i = x_i \quad (i = 1, 2, 3). \quad (26,1)$$

Перестановочные соотношения (25,10) перепишем в виде

$$(\hat{p}_k x_k - x_k \hat{p}_k) \psi = \frac{\hbar}{i} \psi \quad (k = 1, 2, 3), \quad (26,2)$$

$$(\hat{p}_i x_k - x_k \hat{p}_i) \psi = 0 \quad (i \neq k), \quad (26,3)$$

$$(\hat{p}_i \hat{p}_k - \hat{p}_k \hat{p}_i) \psi = 0 \quad (i, k = 1, 2, 3). \quad (26,4)$$

Уравнениям (26,2) — (26,4) можно удовлетворить произвольной функцией ψ , положив

$$\hat{p}_k = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{\partial \alpha(x_1, x_2, x_3)}{\partial x_k}, \quad (26,5)$$

где $\alpha(x_1, x_2, x_3)$ — произвольная вещественная функция. Вещественность α требуется для эрмитовости оператора \hat{p}_k . Функцию α можно без ограничения общности результата положить равной нулю. Действительно, действие оператора (26,5) на произвольную функцию ψ переводит ее в функцию $\Psi' = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x_k} + \frac{\partial \alpha}{\partial x_k} \psi$. С другой стороны, если мы подействуем на функцию $e^{\frac{i}{\hbar} \alpha} \psi$ оператором $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_k}$, то получим функцию $e^{\frac{i}{\hbar} \alpha} \Psi'$. Следовательно, переход от оператора (26,5) к оператору $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_k}$

1) См. В. А. Фок, Начала квантовой механики, Кубуч, 1932, стр. 32.

эквивалентен переходу от волновой функции ψ к функции

$$e^{\frac{i}{\hbar} a} \psi \quad \psi \rightarrow e^{\frac{i}{\hbar} a} \psi,$$

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{\partial a}{\partial x_k} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_k} = e^{\frac{i}{\hbar} a} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{\partial a}{\partial x_k} \right) e^{-\frac{i}{\hbar} a}, \quad (26,6)$$

так как

$$e^{\frac{i}{\hbar} a} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{\partial a}{\partial x_k} \right) e^{-\frac{i}{\hbar} a} e^{\frac{i}{\hbar} a} \psi = e^{\frac{i}{\hbar} a} \psi' = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_k} \left(e^{\frac{i}{\hbar} a} \psi \right).$$

Как мы увидим, в § 46 волновая функция всегда определена с точностью до некоторого так называемого унитарного преобразования, частным случаем которого является преобразование (26,6).

Операторы (26,5) и операторы

$$\hat{p}_k = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_k} \quad (k = x, y, z)$$

имеют одинаковый спектр собственных значений. Поэтому, не ограничивая общности, можно вместо операторов (26,5) пользоваться операторами для проекций импульса, имеющими в координатном представлении вид (ср. § 20)

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}; \quad \hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}; \quad \hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \quad (26,7)$$

или, в векторной форме,

$$\hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i} \nabla, \quad (26,8)$$

где ∇ — оператор градиента.

Воспользуемся теперь не координатным, а импульсным представлением, в котором волновая функция зависит от трех проекций импульса: p_x, p_y, p_z . Отвечающие им операторы сводятся к умножению на величины p_x, p_y, p_z . Оператор координаты в этом представлении находится на основании тех же соотношений коммутации и оказывается равным

$$\hat{x} = i\hbar \frac{\partial}{\partial p_x}; \quad \hat{y} = i\hbar \frac{\partial}{\partial p_y}; \quad \hat{z} = i\hbar \frac{\partial}{\partial p_z}, \quad (26,9)$$

или

$$\hat{\mathbf{r}} = i\hbar \left(\mathbf{i} \frac{\partial}{\partial p_x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial p_y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial p_z} \right) \equiv i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}.$$

Пользуясь (26,7), легко установить перестановочные соотношения оператора $\hat{\mathbf{p}}$ и произвольной функции $U(x, y, z)$

$$\hat{\mathbf{p}}U - U\hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i} \nabla U. \quad (26,10)$$

Аналогичным образом вычисляется коммутация оператора \hat{r} с произвольной функцией $f(p_x, p_y, p_z)$

$$\hat{r}f - f\hat{r} = i\hbar \frac{\partial f}{\partial p}. \quad (26,11)$$

Уравнения для собственных функций и собственных значений операторов $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$ имеют вид

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi_{p_x}}{\partial x} = p_x \Psi_{p_x}, \quad \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi_{p_y}}{\partial y} = p_y \Psi_{p_y}, \quad \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi_{p_z}}{\partial z} = p_z \Psi_{p_z}. \quad (26,12)$$

Выпишем решение первого уравнения:

$$\Psi_{p_x} = a(y, z) e^{\frac{i}{\hbar} p_x x},$$

где $a(y, z)$ — произвольная функция. Аналогичные решения имеются и для функций Ψ_{p_y} и Ψ_{p_z} . Функции $\Psi_{p_x}, \Psi_{p_y}, \Psi_{p_z}$ удовлетворяют необходимым требованиям, в частности условию конечности (см. § 16) при любых вещественных значениях p_x, p_y, p_z . Таким образом, оператор импульса имеет сплошной спектр собственных значений. Волновая функция

$$\psi_p = A e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}, \quad (26,13)$$

где A — постоянная, является собственной функцией операторов $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$ и описывает состояние с заданным импульсом \mathbf{p} . В таком состоянии может находиться свободно двигающаяся частица. Этот вывод находится в полном соответствии с результатом § 2.

Постоянная A определяется из условия нормировки. Так как оператор импульса обладает сплошным спектром, то его собственные функции удобно нормировать на δ -функцию. Найдем сначала нормировочный коэффициент A в случае одномерного движения.

Полагая $\int \Psi_{p_x}^* \Psi_{p'_x} dx = \delta(p_x - p'_x)$ и учитывая (III, 5), получаем $A = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}$, так что окончательно

$$\Psi_{p_x} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} e^{\frac{i}{\hbar} p_x x}. \quad (26,14)$$

В трехмерном случае для волновой функции (26, 13) соответственно имеем

$$\Psi_p = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}. \quad (26,15)$$

Иногда оказывается более удобным другой способ нормировки плоских волн, именуемый нормировкой в «ящике». Зададим волновую функцию в произвольно большом, но конечном объеме V . В качестве нормировочного объема выберем куб с длиной ребра L и центром в начале координат. Потребуем, чтобы на стенах куба волновые функции (26,12) удовлетворяли условию периодичности, т. е. в соответствующих точках противоположных граней куба волновые функции принимали бы одинаковые значения. При этих условиях вектор импульса уже не изменяется непрерывным образом, а пробегает дискретный набор значений

$$p_x = \frac{2\pi\hbar}{L} n_x; \quad p_y = \frac{2\pi\hbar}{L} n_y; \quad p_z = \frac{2\pi\hbar}{L} n_z, \quad (26,16)$$

где n_x, n_y, n_z — положительные или отрицательные целые числа, включая нуль. Выбирая ребро куба L достаточно большим, можно сделать расстояние между соседними собственными значениями вектора импульса сколь угодно малыми. Нормировочный коэффициент, определяемый из условия

$$|A|^2 \int_{L^3} \left| e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \right|^2 dV = 1,$$

равен $A = \frac{1}{L^{3/2}}$. Соответственно волновая функция при такой нормировке имеет вид

$$\psi_p = \frac{1}{L^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}. \quad (26,17)$$

В §§ 12 и 13 мы нормировали волновые функции вида (26,13), задавая плотность потока вероятности j_0 . Действительно, в этом состоянии согласно (7, 6)

$$j_0 = |A|^2 \frac{p}{m}. \quad (26,18)$$

Полагая, например, $A = 1$, получаем

$$j_0 = \frac{p}{m} = v, \quad (26,19)$$

т. е. при такой нормировке плотность потока вероятности численно равна скорости частицы. Если же $A = \frac{1}{\sqrt{V}}$, то это соответствует нормировке на единичную плотность потока вероятности и т. д.

Легко видеть, что операторы $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$ простым образом связаны с операторами бесконечно малого сдвига соответственно по осям x, y, z . Действительно, сдвинем нашу систему или, что

эквивалентно, начало координат вдоль оси x на расстояние Δx . Тогда старые и новые координаты связаны соотношением

$$x' = x - \Delta x, \quad y' = y, \quad z' = z.$$

Выразим функцию $\psi(x, y, z)$ через новые координаты x' , y' , z' . Соответственно получим, ограничиваясь первым членом разложения в ряд

$$\begin{aligned} \psi(x, y, z) &= \psi(x' + \Delta x, y', z') = \psi(x', y', z') + \frac{\partial \psi}{\partial x'} \Delta x = \\ &= \left(1 + \Delta x \frac{\partial}{\partial x'}\right) \psi(x', y', z'). \end{aligned}$$

Оператор $\left(1 + \Delta x \frac{\partial}{\partial x'}\right)$ естественно назвать оператором сдвига на расстояние Δx вдоль оси x . Обозначим этот оператор через $\hat{R}_{x'}$ так, что

$$\psi(x, y, z) = \hat{R}_{x'} \psi(x', y', z'). \quad (26,20)$$

Мы видим, что оператор сдвига \hat{R}_x связан с оператором соответствующей проекции импульса \hat{p}_x

$$\hat{R}_x = 1 + \frac{i}{\hbar} \Delta x \hat{p}_x. \quad (26,21)$$

Вид оператора импульса \hat{p}_x можно было бы получить также, исходя из выражения для оператора \hat{R}_x ¹⁾.

Выпишем уравнение для собственных функций и собственных значений оператора координаты в координатном же представлении

$$\hat{x} \psi_{x_0}(x) = x_0 \psi_{x_0}(x). \quad (26,22)$$

Здесь x_0 — некоторое конкретное значение координаты x . Оператор \hat{x} в своем собственном представлении сводится к умножению на x . При этом из уравнения (26,22) следует, что

$$\psi_{x_0}(x) = 0 \quad \text{при } x \neq x_0.$$

Кроме того, функции $\psi_{x_0}(x)$ должны удовлетворять условию ортогональности и нормировки

$$\int \psi_{x_0}^*(y) \psi_{x_0}(x) dx = \delta(x_0 - x_0).$$

Из этих соотношений вытекает, что функция $\psi_{x_0}(x)$ имеет вид (см. приложение III)

$$\psi_{x_0}(x) = \delta(x - x_0). \quad (26,23)$$

¹⁾ См. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, Физматгиз, 1963, стр. 61. Аналогичное заключение относится и к операторам проекции импульса на оси y и z .

Аналогичным образом записутся собственные функции операторов \hat{y} и \hat{z} . Так как операторы проекций координат \hat{x} , \hat{y} , \hat{z} коммутируют между собой, их величины измеримы одновременно. Соответственно, если система обладает тремя степенями свободы, три проекции координат x , y , z могут быть выбраны в качестве величин, образующих полный набор. Волновая функция, описывающая состояние с тремя заданными координатами x_0 , y_0 , z_0 , имеет вид

$$\Psi_{r_0}(\mathbf{r}) = \delta(x - x_0) \delta(y - y_0) \delta(z - z_0) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0). \quad (26,24)$$

Аналогичным образом напишется и собственная функция оператора импульса в импульсном же представлении.

§ 27. Оператор Гамильтона

Важнейшим оператором квантовой механики является оператор полной энергии \hat{H} . Как и в классической механике, он слагается из операторов кинетической и потенциальной энергии. Построим, прежде всего, оператор кинетической энергии частицы. Кинетическая энергия связана с импульсом частицы в нерелятивистском приближении, которым мы сейчас только и интересуемся, обычным соотношением

$$T = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}. \quad (27,1)$$

Заменяя в этом соотношении импульс частицы \mathbf{p} на оператор $\hat{\mathbf{p}}$, получим оператор \hat{T} , который назовем оператором кинетической энергии (см. также § 20)

$$\hat{T} = \frac{1}{2m} \hat{\mathbf{p}}^2 = \frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta. \quad (27,2)$$

Оператор кинетической энергии, очевидно, коммутирует с оператором импульса.

Перейдем теперь к оператору полной энергии \hat{H} . Поскольку потенциальная энергия зависит только от координат x , y , z , отвечающий ей оператор в координатном представлении просто совпадает с функцией $U(x, y, z)$. Соответственно имеем:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(x, y, z). \quad (27,3)$$

Поскольку в формуле (27, 3) оператор полной энергии выражен через оператор импульса (но не оператор скорости), он представляет квантовомеханический оператор Гамильтона, часто именуемый гамильтонианом. Выражение для гамильтониана может быть легко обобщено на случай, когда частица движется

в нестационарных внешних полях. При этом

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(r, t), \quad (27,4)$$

где $U(r, t)$ — так называемая силовая функция, связанная с силой, действующей на частицу соотношением

$$\mathbf{f} = -\nabla U.$$

Найденные формулы для оператора Гамильтона неприменимы в случае движения частицы в поле сил, зависящих от ее скорости. К ним относится, прежде всего, случай движения заряженной частицы в магнитном поле.

Для получения оператора Гамильтона в этом случае воспользуемся общими правилами. Выпишем функцию Гамильтона классической механики для частиц, движущихся в электромагнитном поле. Согласно (41, 4) ч. I, имеем

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + e\varphi, \quad (27,5)$$

где вектор \mathbf{p} — обобщенный импульс частицы, а \mathbf{A} и φ — векторный и скалярный потенциалы, e — заряд частицы. Согласно общему правилу, заменим в формуле (27,5) функцию Гамильтона оператором Гамильтона, обобщенный импульс — оператором импульса. Векторный и скалярный потенциал, зависящие только от координат и времени, можно оставить без изменений, поскольку в координатном представлении применение соответствующих операторов сводится к умножению на эти функции. Тогда находим:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + e\varphi. \quad (27,6)$$

С помощью найденного нами оператора Гамильтона основное уравнение квантовой механики — уравнение Шредингера — может быть представлено в виде

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi. \quad (27,7)$$

Операторная форма записи уравнения Шредингера имеет наиболее общий характер и пригодна для описания движения частицы в произвольном стационарном или нестационарном поле. В частности, в таком виде оно справедливо и в случае движения частицы в электромагнитном поле. Как и классическую функцию Гамильтона, гамильтониан можно преобразовать к произвольной криволинейной системе координат. Для этого следует лишь преобразовать к этой системе дифференциальный оператор Лапласа Δ . В зависимости от симметрии поля сил удобно выбирать ту или иную систему криволинейных координат.

в которой выражение для потенциальной энергии частицы приобретает наиболее простой вид. В частности, как мы увидим в § 35, часто удобно записывать оператор Гамильтона в сферической системе координат.

Оператор Гамильтона системы частиц может быть построен по той же схеме, которая была уже успешно применена к случаю одной частицы. Именно, следует написать классическое выражение для функции Гамильтона, а затем заменить все входящие в него величины на квантовомеханические операторы.

Классическое выражение для гамильтонiana системы N частиц имеет вид

$$H = \sum_{k=1}^N \frac{p_k^2}{2m_k} + \sum_{k=1}^N U_k(\mathbf{r}_k) + U_{\text{вз}}, \quad (27,8)$$

где p_k , m_k и $U_k(\mathbf{r}_k)$ соответственно импульс, масса и потенциальная энергия k -й частицы во внешнем поле; $U_{\text{вз}}$ — потенциальная энергия взаимодействия частиц.

Оператор Гамильтона мы получим, если заменим импульсы частиц на соответствующие операторы \hat{p}_k , где индекс k обозначает дифференцирование по координатам k -й частицы. После указанной замены получим уравнение Шредингера. Оно имеет вид

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi, \quad \hat{H} = \sum_{k=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_k} \Delta_k + \sum_{k=1}^N U_k(\mathbf{r}_k) + U_{\text{вз}}. \quad (27,9)$$

Очевидным образом обобщается и выражение оператора Гамильтона (27,6) для системы заряженных частиц, находящихся во внешнем электромагнитном поле.

§ 28. Стационарные состояния

Предположим, что гамильтониан системы не зависит от времени явно. В этом случае уравнение Шредингера (27,7) допускает разделение переменных. Этим обстоятельством мы воспользовались уже в § 6. Однако сейчас мы можем более глубоко проанализировать получающееся при этом решение.

Ищем решение уравнения Шредингера (27,7) в виде

$$\psi(x, t) = \chi(t) \psi(x), \quad (28,1)$$

где под x мы понимаем всю совокупность координат, от которых зависит волновая функция.

Подставляя это выражение в (27,7), получаем

$$i\hbar \frac{d\chi(t)}{dt} \psi(x) = \chi(t) \hat{H}\psi(x).$$

Разделив левую и правую части последнего уравнения на $\psi(x, t)$, имеем

$$\frac{i\hbar}{dt} \frac{d\chi}{\chi} = \frac{\hat{H}\psi(x)}{\psi(x)}.$$

Отношение, стоящее в левой части равенства, может зависеть только от времени t , а отношение, стоящее в правой части — только от координат системы. Из равенства этих отношений следует, что каждое из них равно одной и той же постоянной, которую обозначим через E . Тогда получим:

$$\chi(t) = Ce^{-\frac{i}{\hbar}Et}, \quad \hat{H}\psi(x) = E\psi(x),$$

где C — произвольная постоянная.

Мы видим, что постоянная E имеет смысл собственного значения оператора \hat{H} , т. е. определяет возможные значения энергии системы, а функция $\psi(x)$ описывает состояние с заданной энергией.

Оператор Гамильтона может обладать как дискретным, так и непрерывным спектром, как мы это видели на разобранных выше примерах. Часто приходится встречаться и со смешанным спектром: дискретным в одном интервале энергий и сплошным в другом.

Предполагая для определенности, что оператор \hat{H} обладает дискретным спектром, выпишем волновые функции (28,1)

$$\psi_n(x, t) = \psi_n(x) e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}. \quad (28,2)$$

Состояния системы, описываемые волновыми функциями типа (28, 2), называются стационарными. Волновые функции стационарных состояний зависят от времени по гармоническому закону с частотами $\omega_n = \frac{E_n}{\hbar}$. Как мы уже отмечали в § 6, в стационарном состоянии плотность вероятности нахождения частицы в данной точке пространства не зависит от времени. Действительно,

$$W_n(x, t) = |\psi_n(x, t)|^2.$$

Подставляя выражение (28, 2) для волновой функции, найдем

$$W_n(x, t) = |\psi_n(x)|^2 = W_n(x, 0). \quad (28,3)$$

Можно легко обобщить это утверждение. Вероятность $W(F_k, t)$ наблюдать собственное значение F_k , в стационарном состоянии $\psi_n(x, t)$ не зависит от времени. По общим правилам (см. § 21), для того чтобы получить искомую вероятность, мы должны разложить волновую функцию $\psi_n(x, t)$ по собственным

функциям ψ_{F_k} оператора \hat{F} , и взять квадрат модуля соответствующей амплитуды разложения c_k . По формуле (19,2)

$$c_k(t) = \int \psi_n(x, t) \psi_{F_k}^*(x) dV = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \int \psi_n(x) \psi_{F_k}^*(x) dV.$$

Соответствующая вероятность $W(F_k, t)$ равна

$$W(F_k, t) = |c_k(t)|^2 = \left| \int \psi_n(x) \psi_{F_k}^*(x) dV \right|^2 = W(F_k, 0). \quad (28,4)$$

Произвольное решение уравнения Шредингера $\psi(x, t)$ может быть разложено по волновым функциям (28,2). Функция $\psi(x, t)$ при этом описывает состояние, в котором энергия системы не имеет определенного значения.

§ 29. Интегральная форма уравнения Шредингера

Оказывается, что дифференциальному уравнению Шредингера можно сопоставить интегральное уравнение. В ряде случаев последняя форма имеет ряд преимуществ как с принципиальной стороны, так и с точки зрения чисто расчетных удобств. Принципиальное достоинство интегрального представления уравнений квантовой механики тесно связано с развитием идей Фейнмана¹⁾ и с квантовой теорией поля (см. гл. XIV).

В § 58 мы подробно остановимся на достоинствах приближенных методов решения уравнения Шредингера в интегральной форме.

Рассмотрим одну частицу с гамильтонианом \hat{H} , зависящим, вообще говоря, от времени. Пусть в начальный момент времени задана волновая функция

$$\psi_0 = \psi(\mathbf{r}_1, t_1). \quad (29,1)$$

Волновая функция удовлетворяет уравнению Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi. \quad (29,2)$$

Волновая функция частицы, удовлетворяющая уравнению (29,2) при граничном условии (29,1) в момент времени $t_2 > t_1$, может быть представлена в виде

$$\psi(\mathbf{r}_2, t_2) = \int K(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1) \psi(\mathbf{r}_1, t_1) d\mathbf{r}_1. \quad (29,3)$$

Функция $K(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1)$ является функцией Грина уравнения (29,2) (ср. § 19). Формула (29,3) допускает наглядную

¹⁾ См. Р. Фейнман, А. Хитс, Квантовая механика и интегралы по траекториям, «Мир», 1968.

имеем

$$\frac{\partial}{\partial t} (e^{ia\hat{H}} \psi) = e^{ia\hat{H}} \frac{\partial \psi}{\partial t}, \quad \hat{H} e^{ia\hat{H}} \psi = e^{ia\hat{H}} \hat{H} \psi$$

и уравнение (32,8) удовлетворяется непосредственно.

Рассмотрим некоторые простые примеры. Начнем со случая свободной частицы. Гамильтониан при этом будет иметь вид

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2).$$

Очевидно, что

$$[\hat{H}, \hat{p}_x] = [\hat{H}, \hat{p}_y] = [\hat{H}, \hat{p}_z] = 0.$$

Следовательно,

$$\hat{p}_x = \hat{p}_y = \hat{p}_z = 0. \quad (32,7)$$

Если свободная частица в какой-то начальный момент находилась в состоянии с заданным импульсом, то это значение импульса сохраняется во времени.

В качестве другого примера рассмотрим частицу, движущуюся в поле, создаваемом бесконечной однородной плоскостью (плоскость xy). Потенциальная энергия частицы в таком поле зависит только от расстояния до плоскости $U = U(|z|)$, так что гамильтониан имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(|z|).$$

С таким гамильтонианом коммутируют операторы $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{l}_z$. Это означает, что при движении в поле однородной плоскости (xy) сохраняются компоненты импульса частицы p_x и p_y и z -я компонента момента количества движения l_z .

§ 33. Четность

Рассмотренные выше законы сохранения — закон сохранения энергии, импульса и момента количества движения являются квантовомеханическими аналогами законов сохранения классической механики. Оказывается, однако, что в квантовой механике существуют и законы сохранения, не имеющие классического аналога. Один из таких законов тесно связан со свойствами пространства и имеет весьма общий характер. Именно, гамильтониан замкнутой системы не должен изменяться при следующих преобразованиях координат:

- 1) трансляции начала координат на произвольный отрезок;
- 2) повороте на произвольный угол;
- 3) преобразовании инверсии в начале координат, т. е. замене $x_i \rightarrow -x_i$, при которой знаки всех координат изменяются на обратные.

С первыми двумя преобразованиями, как мы видели в предыдущем параграфе, были связаны закон сохранения импульса и массы количества движения. С преобразованием инверсии в квантовой механике оказывается связанным еще один общий закон сохранения. Подобно введенным ранее операторам переноса и поворота можно ввести и соответствующий оператор инверсии \hat{I}

$$\hat{I}\psi(\mathbf{r}, t) = a\psi(-\mathbf{r}, t), \quad (33,1)$$

где a — некоторая постоянная.

При двухкратном применении оператора инверсии \hat{I} мы приходим к исходному состоянию. Отсюда следует, что $a^2 = 1$, т. е. $a = \pm 1$. Таким образом, вообще, выполняется условие

$$\hat{I}\psi(\mathbf{r}, t) = \pm \psi(-\mathbf{r}, t), \quad (33,2)$$

т. е. при инверсии может менять знак непосредственно сама волновая функция, а не только аргумент \mathbf{r} , от которого она зависит. Свойство волновой функции преобразовываться при инверсии с $a = +1$ или $a = -1$ зависит от внутренних свойств частиц, описываемых этой волновой функцией.

О частицах, которые описываются волновыми функциями, удовлетворяющими условию

$$\hat{I}\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(-\mathbf{r}, t),$$

говорят, что они обладают положительной внутренней четностью. Наоборот, частицы, которые описываются волновыми функциями, удовлетворяющими условию

$$\hat{I}\psi(\mathbf{r}, t) = -\psi(-\mathbf{r}, t),$$

имеют отрицательную внутреннюю четность.

Предположим, что гамильтониан замкнутой системы имеет вид

$$\hat{H} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} U_{ik}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|).$$

Легко видеть, что этот гамильтониан не изменяется при замене $\mathbf{r}_i \rightarrow -\mathbf{r}_i$, т. е. он удовлетворяет условию

$$\hat{I}\hat{H}\psi = \hat{H}\hat{I}\psi.$$

Это означает, что оператор \hat{I} коммутирует с гамильтонианом

$$\hat{I}\hat{H} = \hat{H}\hat{I}. \quad (33,3)$$

Определим собственные значения λ оператора инверсии

$$\hat{I}\psi_\lambda(x) = \lambda\psi_\lambda(x). \quad (33,4)$$

Применим к этому уравнению оператор инверсии еще раз. Так как при двукратном отражении мы возвращаемся к исходному значению координат, то это преобразование является тождественным

$$\hat{I}^2 \psi_\lambda = \psi_\lambda = \lambda \hat{I} \psi_\lambda = \lambda^2 \psi_\lambda. \quad (33.5)$$

Отсюда получаем, что собственные значения λ равны ± 1 . О состоянии, которому отвечает $\lambda = +1$, говорят, что оно имеет положительную четность или является четным. Наоборот, состояние с $\lambda = -1$ имеет отрицательную четность или является нечетным. Если оператор четности коммутирует с оператором Гамильтона, то имеет место закон сохранения четности. Закон сохранения четности, как и другие законы сохранения, накладывает определенные ограничения на возможные изменения состояний системы. Именно, если система была в четном состоянии, то она будет оставаться в этом состоянии, не переходя в нечетное состояние. Аналогично дело обстоит, естественно, и с системой, находящейся в нечетном состоянии.

Определим четность состояния частицы с моментом количества движения, равным l . То обстоятельство, что момент количества движения и четность могут быть определены одновременно, следует из коммутации соответствующих операторов:

$$\{\hat{I}, l_x\} = 0; \quad \{\hat{I}, l_y\} = 0; \quad \{\hat{I}, l_z\} = 0; \quad \{\hat{I}, \hat{l}^2\} = 0. \quad (33.6)$$

Из самих выражений для операторов момента $\hat{l}_x, \hat{l}_y, \hat{l}_z$ ясно, что они не изменяются при преобразовании инверсии. В сферической системе координат преобразование инверсии имеет вид

$$r \rightarrow r; \quad \vartheta \rightarrow \pi - \vartheta; \quad \varphi \rightarrow \varphi + \pi. \quad (33.7)$$

Зависимость волновой функции частицы с определенным моментом l от углов ϑ, φ дается сферической функцией $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ (см. § 30). При преобразовании инверсии (33.7) имеем $\cos \vartheta \rightarrow -\cos \vartheta$ и $e^{im\varphi} \rightarrow (-1)^m e^{im\varphi}$. Как преобразуется присоединенный полином Лежандра $P_l^m(\xi)$ при изменении знака его аргумента, легко определить из формулы (30.17). Так как $P_l(-\xi) = (-1)^l P_l(\xi)$, то мы получаем, что $P_l^m(-\xi) = (-1)^{l+m} P_l^m(\xi)$. Учитывая также множитель $(-1)^m$, который дает функция $e^{im\varphi}$, находим, что при инверсии волновая функция в целом умножается на множитель $(-1)^l$. Принимая во внимание также множитель $a = \pm 1$, связанный с внутренними свойствами частиц, получаем:

$$\lambda = (-1)^l a. \quad (33.8)$$

Таким образом, состояния с четными l имеют положительную четность, если $a = 1$, и отрицательную, если $a = -1$. Состояния

с нечетными l имеют соответственно отрицательную четность при $a = 1$ и положительную, если $a = -1$. Если мы имеем систему невзаимодействующих частиц, то четность системы определяется произведением четностей отдельных частиц. Действительно, в § 14 мы видели, что волновая функция системы невзаимодействующих частиц может быть записана в виде произведения волновых функций отдельных частиц. Но отсюда сразу следует, что при преобразовании инверсии четности, относящиеся к отдельным частицам, перемножаются. Если каждая из частиц находится в состоянии с определенным моментом количества движения (движение в центральном поле), то четность всей системы может быть записана в виде

$$\lambda = (-1)^{\sum l_k} \prod_k a_k, \quad (33,9)$$

где второй множитель определяется произведением внутренних четностей частиц.

Наряду с другими законами сохранения закон сохранения четности является одним из наиболее общих законов природы. Невозможность переходов замкнутой квантовомеханической системы из состояний с одной четностью в состояния с другой четностью — так называемых запрещенных переходов, подтверждается обширным экспериментальным материалом как атомной, так и ядерной физики. Однако в последнее время (см. § 122) было установлено, что закон сохранения четности не является универсальным физическим законом. При некоторых процессах, происходящих с элементарными частицами, закон сохранения четности нарушается.

§ 34. Соотношение неопределенности для времени и энергии

Из общего аппарата квантовой механики может быть выведено, как показал Л. И. Мандельштам и И. Е. Тамм¹⁾, соотношение между неопределенностью в энергии ΔE и некоторым интервалом времени Δt . Действительно, полная энергия замкнутой системы может не иметь определенного постоянного во времени значения. Постоянно во времени, как мы выяснили в § 32, ее среднее значение и вероятности измерения того или иного возможного значения. Иными словами, сохраняется во времени вид функции распределения по энергиям.

Зная функцию распределения, можно определить обычным образом величину среднеквадратичного отклонения энергии ΔE , которая тоже, естественно, сохраняется во времени. Энергия бу-

¹⁾ Л. И. Мандельштам и И. Е. Тамм, Изв. АН СССР, сер. физич. 9, 122 (1945).

и D' . Образуем матрицу $F'D'$:

$$(F'D')_{mn} = \sum_k F'_{mk} D'_{kn} = F'_{mm} D'_{mn} \delta_{mn} = (D'F')_{mn}. \quad (47,9)$$

Следовательно,

$$F'D' = D'F'.$$

Поскольку при унитарном преобразовании вид матричного уравнения не меняется (см. § 46), то в исходном представлении имеем $FD = DF$.

Мы доказали, таким образом, что коммутация матриц необходима для того, чтобы их можно было привести одновременно к диагональному виду. Легко показать, что это условие является также и достаточным.

В этом параграфе мы всюду предполагали, что имеем дело с конечными матрицами. Если, однако, число строк и столбцов N стремится к бесконечности, то математически вопрос существенно усложняется. Система (47,6) будет теперь системой из бесконечно большого числа уравнений. Бесконечно высокой степени будет и уравнение (47,7). Можно показать, однако, что и в этом случае произвольная эрмитова матрица с помощью некоторого унитарного преобразования приводится к диагональному виду с действительными собственными значениями. Мы не будем останавливаться на доказательстве этого положения.

§ 48. Непрерывные матрицы. Обозначения Дирака

До сих пор при обсуждении свойств матриц мы считали, что переменные пробегают дискретный ряд значений. Ясно, однако, что предыдущие результаты должны быть обобщены на случай переменных, изменяющихся непрерывно.

Оказывается, что это обобщение можно провести непосредственно. Все полученные выше формулы остаются справедливыми, если в них все суммы заменены на соответствующие интегралы. Например, формула (45,6) для матричного элемента от произведения двух матриц теперь будет иметь вид

$$L = FD,$$

$$L_{\alpha\beta} = \int F_{\alpha\gamma} D_{\gamma\beta} d\gamma. \quad (48,1)$$

Интегрирование проводится по всей области изменения соответствующей переменной. Единичная матрица I определяется теперь равенством

$$(I)_{\alpha\beta} = \delta(\alpha - \beta), \quad (48,2)$$

т. е. заменяется δ -функцией. При этом, как легко видеть, для произвольной матрицы F справедливо соотношение

$$F1 = 1F = F.$$

Формулы § 3, выражающие преобразование волновой функции от координатного представления к импульсному и наоборот, также могут быть написаны в матричной форме.

Прежде всего заметим, что координата q в своем собственном представлении должна выражаться диагональной матрицей (см. § 44). Ограничеваясь, для простоты, одномерным случаем, имеем в соответствии с (48,2):

$$q_{xx'} = x\delta(x - x'). \quad (48,3)$$

Найдем в этом представлении матрицу, изображающую импульс частицы. Так же, как и в § 26, будем исходить из соотношения

$$pq - qp = \frac{\hbar}{i}. \quad (48,4)$$

Покажем, что это соотношение удовлетворяется, если выбрать матрицу p в виде

$$p_{xx'} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \delta(x - x'). \quad (48,5)$$

Прежде всего, приравнивая матричные элементы левой и правой части соотношения (48,4), имеем

$$\int (p_{xx''} q_{x''x'} - q_{xx''} p_{x''x'}) dx'' = \frac{\hbar}{i} \delta(x - x').$$

Подставляя сюда (48,3) и (48,5), получим

$$\int \left[x'' \delta(x'' - x') \frac{\partial}{\partial x} \delta(x - x'') - x \delta(x - x'') \frac{\partial}{\partial x''} \delta(x'' - x') \right] dx'' = \delta(x - x').$$

Берем интегралы в соответствии с правилами действия над δ -функциями (см. приложение III т. I). Находим, что, поскольку $y\delta'(y) = -\delta(y)$ (см. (III. 8)),

$$-(x - x') \frac{\partial}{\partial x} \delta(x - x') = \delta(x - x').$$

Следовательно, мы доказали, что матрицы (48,3) и (48,5) удовлетворяют соотношению (48,4). Если матрицей $p_{xx'}$ подействовать по правилам (44,5) на некоторую функцию $\psi(x)$, то мы получим функцию $\varphi(x)$, равную

$$\begin{aligned} \varphi(x) &= \int p_{xx'} \psi(x') dx' = \frac{\hbar}{i} \int \frac{\partial}{\partial x} \delta(x - x') \psi(x') dx' = \\ &= -\frac{\hbar}{i} \int \psi(x') \frac{\partial}{\partial x'} \delta(x - x') dx'. \end{aligned}$$

Интегрируя по частям, получаем

$$\phi(x) = \frac{\hbar}{i} \int \delta(x - x') \frac{\partial \psi}{\partial x'} dx' = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x}.$$

Мы видим, что действие матрицы $p_{xx'}$ эквивалентно действию оператора $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$. Формула преобразования волновой функции от координатного представления к импульсному имеет вид

$$c(p) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \int \psi(x) e^{-\frac{i}{\hbar} px} dx. \quad (48,6)$$

В матричной форме это соотношение, согласно (46,12), можно переписать так:

$$c(p) = \int S_{px}^+ \psi(x) dx, \quad (48,7)$$

где $S_{px}^+ = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} e^{-\frac{i}{\hbar} px}$ является унитарной матрицей преобразования от x -представления к p -представлению. Естественно, что обратное преобразование выполняется матрицей S_{xp}

$$\psi(x) = \int S_{xp} c(p) dp, \quad (48,8)$$

где

$$S_{xp} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} e^{\frac{i}{\hbar} px}.$$

С помощью матрицы S_{xp} не представляет труда определить вид матрицы координаты q в p -представлении. Согласно (46,15), имеем

$$q_p = S^+ q_x S$$

или

$$(q_p)_{p'p''} = \int S_{p'\tau}^+ (q_x)_{\tau\tau'} S_{\tau'p''} d\tau d\tau'.$$

Подставляя в интеграл значение матриц S и q_x (48,3), получаем

$$\begin{aligned} (q_p)_{p'p''} &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int e^{-\frac{i}{\hbar} p' \tau} \tau \delta(\tau - \tau') e^{\frac{i}{\hbar} \tau' p''} d\tau d\tau' = \frac{1}{2\pi\hbar} \int e^{-\frac{i}{\hbar} p' \tau} \tau e^{\frac{i}{\hbar} p'' \tau} d\tau = \\ &= \frac{1}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial p''} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i}{\hbar} (p'' - p') \tau} d\tau = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p''} \delta(p'' - p'). \end{aligned}$$

Итак, мы получили матрицу координаты в p -представлении

$$(q_p)_{p'p''} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p''} \delta(p'' - p'). \quad (48,9)$$

Этот результат, конечно, можно было бы получить и непосредственно из соотношения (48,4), поскольку матрица p в своем собственном представлении диагональна.

Зная выражение для матриц q и p , мы можем найти матрицу произвольной функции от q и p . Так, если $H(p, q)$ — некоторая функция от p и q , то матрица H будет получена, если вместо p и q подставить соответствующие матрицы и произвести необходимые операции по правилам матричного сложения и умножения. При этом матрица H , как и соответствующий оператор, понимается в смысле разложения в степенной ряд по q и p .

Итак, предположим, что $H(p, q)$ — некоторая известная функция — гамильтониан системы. В координатном представлении матрицы q и p даются выражениями (48,3) и (48,5). Следовательно, в этом представлении известна и матрица H . С помощью некоторого унитарного преобразования S эта матрица может быть преобразована к диагональному виду $H' = E_n \delta_{nm}$. Будем предполагать, для определенности, что матрица H' обладает дискретным спектром. В противном случае нужно писать не δ_{nm} , а $\delta(n - m)$

$$H' = S^+ H(p, q) S.$$

Определим матрицу S . Поскольку $HS = SH'$, имеем

$$\int H_{xx'} S_{x'n} dx' = \sum_m S_{xm} H'_{m n} = E_n S_{xn}. \quad (48,10)$$

Рассмотрим интегралы, стоящие слева, для различных функций $H(p, q)$. Прежде всего

$$\int q_{xx'} S_{x'n} dx' = x S_{xn}, \quad \int p_{xx'} S_{x'n} dx' = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} S_{xn}.$$

Далее, если $U(q)$ — некоторая функция q , то ее матрица, как легко видеть, имеет вид $U_{xx'} = U(x) \delta(x - x')$, и интеграл равен

$$\int U_{xx'} S_{x'n} dx' = U(x) S_{xn}.$$

Аналогичные результаты получим и для функций от p . Например, матрица величины p^2 равна по правилам матричного перемножения $(p^2)_{xx'} = \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \delta(x - x')$. Соответственно интеграл

$$\int (p^2)_{xx'} S_{x'n} dx' = \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \int \frac{\partial^2}{\partial x^2} \delta(x - x') S_{x'n} dx' = \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} S_{xn}.$$

Для произвольной функции $H(p, q)$, следовательно, получим

$$\int H_{xx'} S_{x'n} dx' = H\left(x, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}\right) S_{xn} = \hat{H} S_{xn}. \quad (48,11)$$

Соотношение (48,10) является, очевидно, не чем иным, как уравнением Шредингера, записанным в матричной форме в x -представлении

$$\int H_{xx'} \psi_n(x') dx' = E_n \psi_n(x).$$

Не представляет труда переписать это уравнение и в p -представлении как в операторной, так и в матричной форме. Полагая

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(x)$$

и обозначая функцию $\psi_n(x)$ в p -представлении через $c_n(p)$ (см. (48,6)), получим

$$\left(\frac{p^2}{2m} + \hat{U}(p) \right) c_n(p) = E_n c_n(p), \quad (48,12)$$

где $\hat{U}(p)$ — оператор потенциальной энергии в p -представлении.

В матричной форме уравнение (48,12) имеет вид

$$\frac{p^2}{2m} c_n(p) + \int U_{pp'} c_n(p') dp' = E_n c_n(p). \quad (48,12')$$

Здесь $U_{pp'}$ — матрица оператора \hat{U} , строится с помощью (48,9) или, что то же самое, определяется равенством

$$U_{pp'} = \int U(x) e^{-\frac{i}{\hbar}(p-p')x} dx.$$

Уравнение (48,10), пользуясь (48,11), перепишем в виде

$$\hat{H} S_{xn} = E_n S_{xn}.$$

Мы видим, что матрица S строится из собственных функций $\psi_n(x)$ оператора \hat{H}

$$S_{xn} = \psi_n(x). \quad (48,13)$$

Если мы имеем некоторый оператор \hat{F} , то матрица этого оператора в энергетическом представлении дается, как известно, соотношением

$$F_{nm} = \int \psi_n^* \hat{F} \psi_m dx.$$

С другой стороны, это же соотношение можно рассматривать как унитарное преобразование от координатного представления, в котором величина F задана матрицей $F_{xx'}$, к энергетическому представлению. Матрица унитарного преобразования дается формулой (48,13). Действительно,

$$F_{nm} = \int S_{nx}^+ F_{xx'} S_{x'm} dx dx'$$

и

$$\int F_{xx'} S_{x'm} dx' = \hat{F} S_{xm}$$

по аналогии с (48,11). Следовательно,

$$F_{nm} = \int S_{nx}^+ \hat{F} S_{xm} dx = \int \psi_n^*(x) \hat{F} \psi_m(x) dx,$$

и мы опять пришли к прежнему соотношению. Таким образом, все соотношения, полученные в этой главе для матриц, непосредственно обобщаются и на случай операторов, заданных в дифференциальной форме. Имея в виду это обстоятельство, мы в дальнейшем всегда, употребляя слово «оператор», будем подразумевать, что оператор может быть задан как в дифференциальной, так и в матричной форме.

Кратко остановимся, наконец, на некоторых обозначениях, предложенных Дираком, поскольку они часто встречаются в литературе.

Волновую функцию ψ или, вернее, совокупность ее компонент в некоторой координатной системе (в некотором представлении) Дирак называет кэт-вектором и обозначает через $|\psi\rangle$. Например, волновая функция ψ_{nlm} , описывающая состояние с заданными квантовыми числами n, l, m , обозначается через $|nlm\rangle$. С другой стороны, о функциях, комплексно сопряженных к рассмотренным, говорят как о бра-векторах и обозначают через $\langle\psi|$ (ψ_{nlm}^* обозначается соответственно через $\langle nlm|$). Название бра и кэт происходит от английского слова «bracket» — скобка $\langle \rangle$. В матричных обозначениях кэт-вектору отвечает некоторый столбец, а бра-вектору — строка. Скалярное произведение бра-вектора $\psi_b^* = \langle b |$ и кэт-вектора $\psi_a = |a\rangle$ обозначается через $\langle b | a \rangle$, т. е.

$$\int \psi_b^*(x) \psi_a(x) dx = \langle b | a \rangle. \quad (48,14)$$

С другой стороны, это скалярное произведение можно, очевидно трактовать как волновую функцию ψ_a в b -представлении. Действительно, если мы напишем разложение

$$\psi_a(x) = \int c_a(b) \psi_b(x) db \quad (48,15)$$

(для дискретного спектра интеграл заменяется суммой), то $c_a(b)$ представляет волновую функцию состояния « a » в b -представлении

$$c_a(b) = \int \psi_b^*(x) \psi_a(x) dx = \langle b | a \rangle. \quad (48,16)$$

Соответственно волновая функция состояния « a » в x -представлении $\psi_a(x)$ в обозначениях Дирака имеет вид

$$\psi_a(x) = \langle x | a \rangle. \quad (48,17)$$

В этих обозначениях разложение (48,15) можно переписать как

$$\langle x | a \rangle = \int_b \langle x | b \rangle \langle b | a \rangle db. \quad (48,18)$$

Из (48,16) вытекает соотношение

$$\langle b | a \rangle = \langle a | b \rangle^*, \quad (48,19)$$

связывающее волновую функцию состояния « a » в b -представлении с волновой функцией состояния « b » в a -представлении. Волновая функция, описывающая состояние с заданным импульсом, в координатном представлении $\psi_p(r)$ в обозначениях Дирака имеет вид

$$\psi_p(r) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar} pr} = \langle r | p \rangle. \quad (48,20)$$

Соответственно разложение произвольной функции $\psi(r)$ по плоским волнам напишем как

$$\langle r | \psi \rangle = \int_p \langle r | p \rangle \langle p | \psi \rangle dp \quad (48,21)$$

или

$$\langle r | \rangle = \int_p \langle r | p \rangle \langle p | \rangle dp. \quad (48,22)$$

Собственная функция оператора момента количества движения \hat{L}^2 в координатном представлении в обозначениях Дирака имеет вид

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \langle \vartheta, \varphi | l, m \rangle = \left\langle \frac{r}{r} \Big| l, m \right\rangle. \quad (48,23)$$

Функция $\left\langle \frac{r}{r} \Big| l, m \right\rangle$ осуществляет переход от представления lm к координатному представлению. Функция

$$Y_{lm}^*(\vartheta, \varphi) = \left\langle \frac{r}{r} \Big| l, m \right\rangle^* = \left\langle l, m \Big| \frac{r}{r} \right\rangle$$

[см. (48,19)], наоборот, осуществляет переход от координатного представления к угловому.

В том случае, когда углы ϑ, φ определяют направление вектора импульса, функция

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \langle \vartheta, \varphi | l, m \rangle = \left\langle \frac{p}{p} \Big| l, m \right\rangle \quad (48,24)$$

осуществляет переход от представления $l m$ к импульсному представлению. Она является собственной функцией оператора \hat{L}^2 в импульсном представлении. Матричный элемент F_{ba} в обозначениях Дирака имеет вид

$$F_{ba} = \int \Psi_b^* \hat{F} \Psi_a dV = \langle b | F | a \rangle. \quad (48,25)$$

Величины a и b , характеризующие состояния системы, могут пробегать как дискретный, так и непрерывный набор значений. Если каждое из состояний a и b характеризуется набором квантовых чисел, например n' , l' , m' и n , l , m , то матричный элемент, обозначаемый обычно через $F_{n'l'm';nlm}$ или $F_{nlm}^{n'l'm'}$, в обозначениях Дирака имеет вид

$$\langle n'l'm' | F | nlm \rangle.$$

§ 49. Представления Шредингера, Гейзенberга и представление взаимодействия

В этом параграфе мы обсудим некоторые вопросы, связанные с дальнейшим развитием и обобщением математического аппарата квантовой механики. Имеется в виду рассмотрение способов описания развития процесса во времени.

До сих пор мы всецело основывались на уравнении Шредингера

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

согласно которому волновая функция системы $\psi(x, t)$ могла быть найдена в произвольный момент времени t , если известно ее начальное значение $\psi(x, 0)$. При таком подходе развитию процесса во времени отвечает соответствующее изменение волновой функции системы $\psi(x, t)$.

Развитие процесса во времени можно описать с помощью оператора $\hat{V}(t)$, действующего на волновую функцию, заданную в некоторый начальный момент времени

$$\psi(x, t) = \hat{V}(t) \psi(x, 0). \quad (49,1)$$

Здесь за начало отсчета времени мы взяли момент $t = 0$. С равным успехом, конечно, за начало отсчета можно было взять произвольный момент времени $t = t_0$. Подставляя выражение (49,1) в уравнение Шредингера, получаем уравнение для оператора $\hat{V}(t)$

$$i\hbar \frac{\partial \hat{V}(t)}{\partial t} = \hat{H}\hat{V}(t) \quad (49,2)$$

матричные элементы, соответствующие переходу $n - 1 \rightarrow n$, т. е. переходу с увеличением квантового числа n на единицу. У оператора \hat{a} отличны от нуля матричные элементы, соответствующие переходу $n \rightarrow n - 1$. В этой связи операторы и называются операторами соответственно поглощения и рождения возбуждения. Для операторов \hat{a}^+ и \hat{a} имеют место, как это следует из (50,12), следующие перестановочные соотношения:

$$\hat{a}\hat{a}^+ - \hat{a}^+\hat{a} = 1. \quad (50,13)$$

Оператор \hat{H} , выраженный через операторы \hat{a} и \hat{a}^+ , имеет вид

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2} (\hat{a}'\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^+) \quad (50,14)$$

и с учетом (50,12) мы снова приходим к (50,10). Пользуясь матричным методом, можно также получить выражение для волновых функций осциллятора¹⁾.

§ 51. Матричные элементы оператора момента²⁾

При исследовании свойств момента количества движения, проведенном в § 30 гл. III, мы исходили непосредственно из выражений (30,1) и (30,2) для операторов момента. В настоящем параграфе мы будем основываться только на перестановочных соотношениях (30,3), (30,3'). Оказывается, что такая постановка вопроса носит более общий характер. В частности, конкретные выражения для операторов (30,1) и (30,2) не могут быть использованы при исследовании свойств собственного момента количества движения — спина, который будет рассмотрен в гл. VIII. Между тем, перестановочные соотношения вида (30,3) остаются справедливыми и для собственного момента количества движения (см. § 60). Исследование свойств момента количества движения, основывающееся на соответствующих перестановочных выражениях, удобно проводить в матричной форме. Будем обозначать матрицы, отвечающие проекциям момента количества движения на оси x , y , z , через \hat{J}_x , \hat{J}_y , \hat{J}_z . Изменение обозначений связано с тем, что результаты, полученные в этом параграфе, будут справедливы не только для момента количества движения, связанного с пространственным движением, орбитального момента $\hat{l} = \frac{\hbar}{i}(\mathbf{r} \times \nabla)$, но и для момента количества движения,

¹⁾ Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, Физматгиз, 1963, стр. 95.

²⁾ Вопросы, затронутые в этом и следующих параграфах этой главы, более подробно рассмотрены в книгах Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, Физматгиз, 1963, стр. 111, и Е. Кондон и Г. Шортли, Теория атомных спектров, ИЛ, 1949.

не связанного с пространственным движением — спина, а также для полного момента количества движения (см. § 62). Введем также матрицу \hat{J}^2 , отвечающую квадрату момента количества движения $\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$. Итак, возьмем за основу следующие перестановочные соотношения:

$$\left. \begin{aligned} \hat{J}_x \hat{J}_y - \hat{J}_y \hat{J}_x &= i\hbar \hat{J}_z, \\ \hat{J}_y \hat{J}_z - \hat{J}_z \hat{J}_y &= i\hbar \hat{J}_x, \\ \hat{J}_z \hat{J}_x - \hat{J}_x \hat{J}_z &= i\hbar \hat{J}_y. \end{aligned} \right\} \quad (51,1)$$

Прежде всего из этих соотношений следуют правила коммутации (доказательство аналогично приведенному в § 30).

$$\left. \begin{aligned} \hat{J}_x \hat{J}^2 - \hat{J}^2 \hat{J}_x &= 0, \\ \hat{J}_y \hat{J}^2 - \hat{J}^2 \hat{J}_y &= 0, \\ \hat{J}_z \hat{J}^2 - \hat{J}^2 \hat{J}_z &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (51,2)$$

Мы выберем то представление, в котором диагональны матрицы \hat{J}^2 , \hat{J}_z и \hat{H} . Действительно, в § 47 мы доказали, что коммутирующие между собой матрицы могут быть одновременно приведены к диагональному виду. Коммутация некоторой матрицы с матрицей \hat{H} выражает закон сохранения соответствующей величины (см. § 32). Поэтому предположение коммутации матриц \hat{J}^2 и \hat{J}_z с \hat{H} означает лишь выполнение законов сохранения.

Строки и столбцы рассматриваемых матриц будем нумеровать индексами m, j, n . Вещественное число m определяет проекцию момента количества движения на ось z , $J_z = m\hbar$. Число j характеризует величину полного момента, а число n связано с уровнем энергии системы. Поскольку все рассматриваемые матрицы, кроме \hat{J}^2 , коммутабельны с \hat{H} , то для определения матричных элементов $(m'j'n' | \hat{H} | mjn)$ можно воспользоваться правилом (51,2), т. е. вычислить матричные элементы $(m'j'n' | \hat{J}^2 | mjn)$ и $(m'j'n' | \hat{J}_z | mjn)$.

$$\left. \begin{aligned} (m'j'n' | \hat{H} | mjn) &= E_{jn} \delta_{jj'} \delta_{mm'} \delta_{nn'}, \\ (m'j'n' | \hat{J}^2 | mjn) &= J_j^2 \delta_{jj'} \delta_{mm'} \delta_{nn'}, \\ (m'j'n' | \hat{J}_z | mjn) &= m\hbar \delta_{jj'} \delta_{mm'} \delta_{nn'}, \\ (m'j'n' | \hat{J}_x | mjn) &= (J_x)_{m'm} \delta_{jj'} \delta_{nn'}, \\ (m'j'n' | \hat{J}_y | mjn) &= (J_y)_{m'm} \delta_{jj'} \delta_{nn'}. \end{aligned} \right\} \quad (51,3)$$

Здесь через J_j^2 мы обозначили собственное значение квадрата момента количества движения. Для дальнейшего нам будет удобно ввести также матрицы $\hat{J}_+ = \hat{J}_x + i\hat{J}_y$ и $\hat{J}_- = \hat{J}_x - i\hat{J}_y$. Очевидно, что эти матрицы, как и исходные матрицы \hat{J}_x и \hat{J}_y , диагональны по индексам j и n . Учитывая последнее, мы будем в дальнейшем опускать индексы j и n .

Нашей задачей является определение спектра возможных значений проекции момента количества движения на произвольно ориентированную ось, установление связи этих величин с абсолютной величиной момента $\sqrt{J_j^2}$ и нахождение матриц $(J_x)_{m'm}$ и $(J_y)_{m'm}$. Прежде всего покажем, что спектр возможных значений проекций момента при заданном полном momente ограничен сверху и снизу. Для этого воспользуемся матричным соотношением

$$\hat{r}_2 \cdot \hat{r}_2 = \hat{r}_2 + \hat{r}_2$$

Приравнивая диагональные матричные элементы левой и правой части, получим

$$J_j^2 - m^2\hbar^2 = \sum_k [(J_x)_{mk} (J_x)_{km} + (J_y)_{mk} (J_y)_{km}] = \sum_k |(J_x)_{mk}|^2 + |(J_y)_{mk}|^2. \quad (51,4)$$

При этом мы воспользовались эрмитовостью матриц J_x и J_y . Итак, правая часть равенства (51,4) заведомо не отрицательна. Отсюда вытекает неравенство

$$m^2\hbar^2 \leq J_j^2 \quad (51,5)$$

или

$$-\sqrt{J_j^2} \leq m\hbar \leq \sqrt{J_j^2}.$$

Обозначим через m_1 и m_2 значения квантового числа m , отвечающие соответственно наибольшей и наименьшей возможной проекции момента на ось z . Спектр возможных значений чисел m найдем с помощью матриц \hat{J}_+ и \hat{J}_- . Для этого находим коммутатор этих матриц с матрицей \hat{J}_z . Пользуясь (51,1), получаем

$$\hat{J}_z \hat{J}_+ - \hat{J}_+ \hat{J}_z = \hbar \hat{J}_+, \quad \hat{J}_z \hat{J}_- - \hat{J}_- \hat{J}_z = -\hbar \hat{J}_-. \quad (51,6)$$

Раскроем первое из этих соотношений

$$(J_z J_+)_{m'm''} - (J_+ J_z)_{m'm''} = \hbar (J_+)_{m'm''}.$$

Вычисляя матричный элемент от произведения по правилу (45,6) и учитывая, что матрица J_z диагональна, находим:

$$\hbar (m' - m'') (J_+)_{m'm''} = \hbar (J_+)_{m'm''}. \quad (51,7)$$

Из равенства (51,7) следует, что матрица \hat{J}_+ имеет отличные от нуля матричные элементы $(J_+)_{m'm''}$ лишь при условии $m' = m'' + 1$, т. е. для переходов, соответствующих увеличению квантового числа m на единицу $m \rightarrow m + 1$. Аналогичным образом из второго равенства (51,6) легко показать, что матрица \hat{J}_- имеет отличные от нуля матричные элементы лишь для переходов с уменьшением квантового числа m на единицу, т. е. $m \rightarrow m - 1$. Таким образом, мы приходим к выводу, что, если при заданном J_i^2 оказывается возможным некоторое значение $m\hbar$ проекции момента на ось z , то возможны также значения проекции $(m+1)\hbar, (m-1)\hbar, (m+2)\hbar, (m-2)\hbar$ и т. д. Мы выяснили, однако, ранее, что спектр возможных значений числа m должен быть ограничен $m_2 \leq m \leq m_1$. Положив в равенстве (51,7) $m'' = m_1$ и учитывая, что в нем m' не может принимать значение $m_1 + 1$, мы видим, что оно выполняется только при обращении в нуль матричного элемента $(J_+)_{m_1+1, m_1}$. Следовательно,

$$(m_1 + 1 | J_+ | m_1) = 0. \quad (51,8)$$

Аналогичную ситуацию имеем и при минимальных возможных значениях числа m . Соответствующее равенство здесь также выполняется за счет обращения в нуль матричного элемента $(J_-)_{m_2-1, m_2}$

$$(m_2 - 1 | J_- | m_2) = 0. \quad (51,9)$$

Таким образом, возможные значения проекции момента равны $m_2\hbar, (m_2 + 1)\hbar, (m_2 + 2)\hbar, \dots, (m_1 - 1)\hbar, m_1\hbar$. При этом разность $m_1 - m_2$ может быть равной только целому положительному числу (включая и нуль). Покажем, что значения чисел m_1 и m_2 определяют величину J_i^2 . Действительно, матрицу \hat{J}^2 можно представить в виде

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_- \hat{J}_+ + \hat{J}_z^2 + \hbar \hat{J}_z. \quad (51,10)$$

Беря диагональные матричные элементы от левой и правой частей, соответствующие переходу $m_1 \rightarrow m_1$, имеем

$$J_i^2 = \sum_k (J_-)_{m_1 k} (J_+)_{k m_1} + m_1^2 \hbar^2 + \hbar^2 m_1.$$

Здесь возможно лишь $k = m_1 + 1$, но при этом обращается в нуль матричный элемент от \hat{J}_+ (51,8), следовательно,

$$J_i^2 = \hbar^2 m_1 (m_1 + 1).$$

С другой стороны, равенство (51,10) можно переписать также и в такой форме:

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_+ \hat{J}_- + \hat{J}_z^2 - \hbar \hat{J}_z. \quad (51,11)$$

Если в последнем выражении приравнять диагональные матричные элементы $m_2 \rightarrow m_2$, то получим:

$$J_j^2 = \hbar^2 m_2 (m_2 - 1)$$

и, следовательно,

$$m_1 (m_1 + 1) = m_2 (m_2 - 1).$$

Это равенство удовлетворяется при условии $m_2 = m_1 + 1$ и $m_2 = -m_1$. Поскольку, однако, всегда $m_2 \leq m_1$, мы должны оставить лишь второй корень $m_2 = -m_1$. Следовательно, максимальная (равная $m_1 \hbar$) и минимальная (равная $m_2 \hbar$) возможные проекции момента количества движения на ось z равны по абсолютной величине. Квадрат полного момента равен, как мы выяснили, величине $\hbar^2 m_1 (m_1 + 1)$. С другой стороны, мы условились характеризовать эту величину квантовым числом j . Поэтому естественно положить $m_1 = j$. При этом имеем:

$$J_j^2 = \hbar^2 j (j + 1). \quad (51,12)$$

Возможные значения проекции момента J_z соответственно равны

$$J_z = j\hbar, (j - 1)\hbar, (j - 2)\hbar, \dots, (-j + 1)\hbar, -j\hbar. \quad (51,13)$$

Всего проекция момента принимает $2j + 1$ значений. Заметим, что, поскольку $2j + 1$ — целое положительное число, квантовое число j может принимать лишь целые или полуцелые значения: $j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}$ и т. д. Для орбитального момента количества движения это число, как мы выяснили в § 30, принимает лишь целые значения $j = l$. Мы увидим, однако, в гл. VIII, что для собственного момента количества движения j может принимать и полуцелые значения.

Так как ось z заранее ничем не выделена, то проекция момента количества движения на любую другую ось также дается формулой (51,13). Отметим, что, если число j — целое, то проекции момента на любую ось также целочисленны (в единицах \hbar); если же j полуцелое, то проекции момента принимают полуцелые значения.

Найдем теперь матрицы \hat{J}_x и \hat{J}_y . Для этого можем воспользоваться, например, соотношением (51,10), взяв диагональные матричные элементы левой и правой части. Учитывая также (51,12), имеем:

$$\hbar^2 j (j + 1) = \sum_k (J_-)_{mk} (J_+)^*_{km} + \hbar^2 m^2 + \hbar^2 m,$$

причем отпадает от правой части член суммы с $k = m + 1$.

Из эрмитовости матриц J_x и J_y следует, что

$$(J_+)^*_{km} = (J_-)_{mk}^*$$

Следовательно, предыдущее равенство дает

$$|(J_+)_m| = \hbar^2 [j(j+1) - m(m+1)] = \hbar^2 (j-m)(j+m+1).$$

Для матрицы $(J_+)_m$ получим

$$(m+1 | J_+ | m) = \hbar \sqrt{(j-m)(j+m+1)} e^{i\beta}.$$

Фазу β без ограничения общности можно положить равной нулю. Окончательно получаем

$$\begin{aligned} (m+1 | J_+ | m) &= (J_x + iJ_y)_{m+1, m} = \hbar \sqrt{(j-m)(j+m+1)}, \\ (m | J_- | m+1) &= (J_x - iJ_y)_{m, m+1} = \hbar \sqrt{(j-m)(j+m+1)}. \end{aligned} \quad (51,14)$$

т. е.

$$(J_+)_m = (J_-)_{m, m+1}. \quad (51,15)$$

Из определения матриц J_+ и J_- следует, что

$$\hat{J}_x = \frac{1}{2} (\hat{J}_+ + \hat{J}_-), \quad \hat{J}_y = \frac{1}{2i} (\hat{J}_+ - \hat{J}_-).$$

Используя (51,14), получаем

$$(m+1 | J_x | m) = (m | J_x | m+1) = \frac{\hbar}{2} \sqrt{(j-m)(j+m+1)},$$

$$(m+1 | J_y | m) = - (m | J_y | m+1) = - \frac{i\hbar}{2} \sqrt{(j-m)(j+m+1)}.$$

В качестве примера выпишем матрицы, которые получаются при $j = 1$:

$$\begin{aligned} \hat{J}_x &= \begin{pmatrix} (J_x)_{11} & (J_x)_{10} & (J_x)_{1, -1} \\ (J_x)_{01} & (J_x)_{00} & (J_x)_{0, -1} \\ (J_x)_{-1, 1} & (J_x)_{-1, 0} & (J_x)_{-1, -1} \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \\ \hat{J}_y &= \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}; \quad \hat{J}_z = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (51,17) \\ \hat{J}^2 &= \hbar^2 \cdot 2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

§ 52. Сложение моментов количества движения

Определим возможные значения момента количества движения J , равного сумме двух моментов $J = J_1 + J_2$. Пусть J_1 и J_2 — моменты количества приложенные относительно одинаковых систем, взаимодействием между которыми можно пренебречь.