

Конспект первых глав «Квантовой механики»

Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшица

М. Г. Иванов*

5 августа 2024 г.

Аннотация

Это конспект к первым двум главам 3-го тома («Квантовая механика») 10-томного курса «Теоретическая физика» Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшица (ЛЛЗ). Задача конспекта — облегчить чтение ЛЛЗ студенту, проходящему стандартный годовой курс квантовой механики, читаемый в МФТИ. В некоторых случаях конспект может читаться самостоятельно, без привязки к исходному курсу ЛЛЗ.

*e-mail: ivanov.mg@mipt.ru

Оглавление

Предисловие	2
Некоторые обозначения	3
I Основные понятия квантовой механики	5
§ 1 Принцип неопределённости	5
§ 2 Принцип суперпозиции	6
§ 3 Операторы	9
§ 4 Сложение и умножение операторов	11
§ 5 Непрерывный спектр	13
§ 6 Предельный переход (ф)	16
§ 7 Волновая функция и измерения*	17
II Энергия и импульс	20
§ 8 Гамильтониан	20
§ 9 Дифференцирование операторов по времени	21
§ 10 Стационарные состояния	23
§ 11 Матрицы	26
§ 12 Преобразования матриц	28
§ 13 Гайзенберговское представление операторов	31
§ 14 Матрица плотности*	32
§ 15 Импульс	36
§ 16 Соотношения неопределённости	41
III Уравнение Шрёдингера	45
§ 17 Уравнение Шрёдингера	45
§ 18 Основные свойства уравнения Шрёдингера	47

Предисловие

В процессе написания своей книги по квантовой механике¹ автор уделял особое внимание вопросам оснований квантовой теории. Читались и перечитывались книги других авторов, в том числе, разумеется, классический учебник «Квантовая механика» Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшица (ЛЛЗ). В процессе работы для себя был составлен этот конспект, охватывающий первые две главы ЛЛЗ, которые для многих студентов оказываются наиболее трудными.

Раз уж этот конспект возник, как побочный продукт, при написании другой книги, нет смысла прятать его от коллег и студентов. Быть может кому-то из

¹М.Г. Иванов, *Как понимать квантовую механику*, РХД, М., Ижевск, 2012, 516 с.; 2015, 552 с.
<https://old.mipt.ru/students/organization/mezhpr/biblio/q-ivanov.php>

студентов этот текст поможет приступить к осмысленному чтению замечательного учебника ЛЛЗ, а кто-нибудь из коллег заимствует что-то из методических приёмов. Поэтому, конспект выкладывается в интернет, на одной интернет-страничке с книгой, в процессе написания которой он возник (см. сноску 1).

10-томный курс теоретической физики Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшица является основным учебником, применяемым в МФТИ. Этот капитальный труд по-прежнему хорош, но на данный момент не вполне соответствует реальному курсу теоретической физики, читаемому в МФТИ как по содержанию и порядку подачи материала, так и по терминологии и обозначениям. Конспект содержит материал первых двух глав (и одного параграфа 3-й главы) 3-го тома данного курса (далее — ЛЛЗ) с точки зрения сегодняшнего стандартного для МФТИ двухсеместрового курса квантовой механики.

Многие основные утверждения ЛЛЗ полезно переформулировать на более современном математическом языке. Хотя ЛЛЗ в своё время осознанно отказались от излишних математических строгостей (см. ЛЛЗ «Предисловие к первому изданию»), представляется разумным последовательно использовать математический язык, соответствующий содержанию теории не для наведения строгости, а для прояснения простоты математической структуры теории.

Конспект, как правило, не повторяет выкладок из ЛЛЗ, ограничиваясь резюмированием определений и результатов.

Конспект был обновлён (исправлен ряд опечаток и сделаны небольшие уточнения, добавлен § 18) в 2024 году в процессе чтения автором лекций по квантовой механике на ФРКТ МФТИ.

Некоторые обозначения

Структура конспекта воспроизводит структуру ЛЛЗ, причём каждому параграфу ЛЛЗ соответствует параграф с тем же номером, посвящённый той же теме. Также номера формул соответствуют номерам аналогичных формул в ЛЛЗ (по этой причине иногда формулы могут нумероваться не по порядку). Некоторые фрагменты воспроизводят соответствующие фрагменты ЛЛЗ буквально или близко к тексту (с соответствующими уточнениями и/или поправками). При этом кавычки даются не всегда, а только тогда, когда необходимо явно выделить цитату (например, при обсуждении неточности текста ЛЛЗ).

Звёздочка (*) обозначает фрагменты, которые при первом чтении можно пропустить, поскольку они предполагают углублённое понимание, (ф) обозначает фрагменты, которые при первом чтении можно пропустить, поскольку они связаны с углублённым обсуждением физического смысла.

Обозначения, введённые в данном разделе, соответствуют принятым в современной литературе и в ЛЛЗ за некоторыми исключениями. Мы обозначаем коммутатор квадратными скобками, а не фигурными, как ЛЛЗ.

$$[\hat{f}, \hat{g}] = \hat{f}\hat{g} - \hat{g}\hat{f}.$$

Со скобками Пуассона ситуация обратная: мы обозначаем их фигурными скобками, а не квадратными, как ЛЛЗ. Кроме того, наши скобки Пуассона отличаются знаком.

$$\{f, g\} = \sum_k \left(\frac{\partial f}{\partial q_k} \frac{\partial g}{\partial p_k} - \frac{\partial f}{\partial p_k} \frac{\partial g}{\partial q_k} \right).$$

Основание натуральных логарифмов и мнимую единицу мы обозначаем прямым прифтом: e и i .

Глава I

Основные понятия квантовой механики

§ 1 Принцип неопределённости

В этом параграфе читателю надлежит вспомнить *общие* слова, посвящённые квантовой механике в стандартном курсе *общей* физики. Главное при этом — понять, что квантовая механика формулируется на принципиально ином языке, по сравнению со всей классической (доквантовой) физикой.

Резюме § 1:

- Классическая физика (механика и электродинамика) не может объяснить атомные явления, в частности, не может предсказать устойчивость атомов, предсказывая вместо этого падение электронов на ядро.
- Анализ явления дифракции элементарных частиц показывает, что мы должны отказаться от классического понятия *траектории*.
- Невозможность определения траектории связана с невозможностью одновременного определения координаты и скорости частицы, что составляет содержание *принципа неопределённости Гейзенберга* (1927).
- Формулировка квантовой механики требует использования понятий классической физики при рассмотрении процесса *измерения*. *Прибор* — физический объект, с достаточной точностью подчиняющийся классической механике.
- Задача квантовой механики: определение набора (спектра) возможных результатов (исходов) измерения и вероятностей этих исходов.
- Определение: *Физическая величина определена в данном состоянии*, если результат её измерения даёт некоторое определённое значение с достоверностью (с вероятностью 1).
- Не всякий набор физических величин может быть измерен одновременно, например, нельзя одновременно измерить координату и скорость (импульс) по этой координате.
- Определение: *Полный набор физических величин* — набор величин, которые одновременно измеримы (одновременно определены), причём любая одновременно измеримая с ними физическая величина является их функцией.

- Полным образом описанные состояния возникают в результате одновременного измерения полного набора физических величин. [Это называют *приготовлением состояния*.]

Неточность: «...описание состояния квантовой системы осуществляется меньшим числом величин, чем в классической механике, т.е. является менее подробным, чем классическое.»

На самом деле, для системы из N частиц классическое состояние задаётся $6N$ числами ($3N$ координат и $3N$ импульсов), а квантовое состояние — одна комплексная функция $3N$ координат (*волновая функция*). Ясно, что для задания функции, аргументы которой пробегают бесконечное число значений нужно больше чем $6N$ чисел. Однако из квантового описания нельзя однозначно предсказать результат произвольного измерения, в этом смысле квантовое описание может представляться менее подробным, чем классическое.

(**) Исходную фразу следует понимать следующим образом: для полного описания конкретного состояния квантовой системы мы можем выбрать некоторый набор физических величин, задание значений которых полностью опишет состояние системы. По сравнению с полным классическим описанием этот набор будет содержать меньшее число величин. **Однако** в общем случае само описание выбора этих величин потребует многократно большей информации, чем задание классического состояния. Так в типичном квантовом состоянии не определены ни координаты, ни импульсы, а определены некоторые хитрые величины, вместо описания которых обычно проще задать волновую функцию.

§ 2 Принцип суперпозиции

В § 2 мы отходим от лаконичности изложения, принятого у ЛЛЗ ради того, чтобы включить у читателя мощную алгебро-геометрическую интуицию, связанную с идеями стандартного курса «Аналитическая геометрия и линейная алгебра», мимо которого мы все проходили на первом курсе. В данном случае комментарий оказывается длиннее исходного параграфа в ЛЛЗ потому, что параграф полностью переписан с дополнениями.

Состояние квантовой системы может быть описано с помощью *волновой функции* — комплексной функции Ψ от совокупности q всех координат системы (Шрёдингер, 1926). В терминологии теоретической механики q задаёт точку в *конфигурационном пространстве*.

Вероятность обнаружения квантовой системы в объёме dq (dq — произведение дифференциалов координат q) составляет $|\Psi(q)|^2 dq$. Поскольку суммарная вероятность должна равняться единице, на волновую функцию следует наложить условие нормировки:

$$\int |\Psi(q)|^2 dq = 1. \quad (2,2)$$

Впрочем, мы можем отказаться от условия нормировки, если понимать $|\Psi(q)|^2 dq$ как относительную вероятность (вероятность с точностью до постоянного множителя).

Волновые функции, отличающиеся на ненулевой комплексный множитель, являются физически эквивалентными:

$$\Psi \sim c\Psi, \quad 0 \neq c \in \mathbb{C}.$$

Даже после фиксации нормировки в описании состояния с помощью волновой функции остаётся произвол, допускающий умножение функции на произвольный фазовый множитель $e^{i\alpha}$ ($\alpha \in \mathbb{R}$). Эта неоднозначность принципиальна и не может быть устранена, однако этот произвол не отражается на каких-либо физических предсказаниях.

Принцип суперпозиции состояний состоит в том, что любая ненулевая линейная комбинация волновых функций (квантовых состояний) также является волновой функцией и описывает допустимое квантовое состояние:

$$c_1\Psi_1(q) + c_2\Psi_2(q),$$

более того, если волновые функции зависят также от времени (являются решениями некоторого временного уравнения), то их линейная комбинация

$$c_1\Psi_1(q, t) + c_2\Psi_2(q, t)$$

также даёт зависимость квантового состояния от времени (для того же временного уравнения). Отсюда следует, что уравнения, определяющие временную динамику волновой функции, должны быть линейными по Ψ .

Таким образом волновые функции можно складывать и умножать на комплексные числа, т.е. они образуют *комплексное линейное пространство*.

Как мы знаем из линейной алгебры, элементы линейного пространства принято называть *векторами*. Соответственно волновые функции мы будем также называть *векторами состояния*.

Простейший пример комплексного векторного пространства — столбцы комплексных чисел заданной высоты. Такие столбцы можно поэлементно складывать и умножать на комплексные числа, к чему мы привыкли на линейной алгебре.

Волновую функцию Ψ мы также будем рассматривать как комплексный столбец, только *бесконечномерный*.¹ Точка конфигурационного пространства q — номер строки, а значение функции в данной точке $\Psi(q)$ — число, стоящее в строке номер q . Разумеется, столбец с бесконечным числом строк, да ещё и нумеруемых непрерывным (порой многомерным) индексом q , неудобно рисовать на бумаге, но аналогия с конечномерными столбцами поможет нам о таких столбцах думать.

Интеграл, который используется для нормировки волновой функции, задаёт на пространстве состояний ещё одну операцию — скалярный квадрат:

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \int |\Psi(q)|^2 dq = \int \Psi^*(q) \Psi(q) dq.$$

Но где скалярный квадрат, там и скалярное произведение:²

$$\langle \Phi | \Psi \rangle = \int \Phi^*(q) \Psi(q) dq = \langle \Psi | \Phi \rangle^*.$$

Обратите внимание, по сравнению с привычным из курса линейной алгебры скалярным произведением комплексных векторов

$$(\mathbf{A}, \mathbf{B}) = \sum_k A_k B_k^*,$$

¹Как мы увидим далее, иногда для некоторых подсистем волновая функция окажется конечномерным вектором, и тогда соответствие со стандартным курсом линейной алгебры станет полным.

² $\langle \Phi | \Psi \rangle = \frac{1}{4}(\langle \Psi + \Phi | \Psi + \Phi \rangle - \langle \Psi - \Phi | \Psi - \Phi \rangle + i\langle \Psi + i\Phi | \Psi + i\Phi \rangle - i\langle \Psi - i\Phi | \Psi - i\Phi \rangle).$

в скалярном произведении волновых функций $\langle \Phi | \Psi \rangle$ сумма по дискретному индексу k заменяется на интеграл по непрерывным переменным q , причём комплексному сопряжению у физиков подвергается первый множитель, а не второй, как у математиков.

Следуя Дираку, обозначение для скалярного произведения разбивается на два блока: бра-вектор $\langle \Phi |$ и кет-вектор $|\Psi\rangle$

$$\langle \Phi | \Psi \rangle = \underbrace{\langle \Phi |}_{\text{бра}} \underbrace{|\Psi\rangle}_{\text{кет}}.$$

Кет-вектор — это волновая функция $\Psi(q)$, понимаемая как вектор-столбец

$$|\Psi\rangle = \Psi,$$

бра-вектор — комплексно сопряжённая волновая функция $\Phi^*(q)$, понимаемая как вектор-строка

$$\langle \Phi | = \Phi^+.$$

Здесь крестик обозначает эрмитово сопряжение — взаимопревращение столбцов в строки (транспонирование) с одновременным комплексным сопряжением.

Соответственно символ для скалярного произведения $\langle \Phi | \Psi \rangle = \Phi^+ \Psi$ бра-кет (bracket=скобка) — это произведение строки $\langle \Phi |$ на столбец $|\Psi\rangle$ (суммирование заменено на интегрирование), т.е. число.

Общее выражение для вероятности или плотности вероятности какого-либо события всегда билинейно по Ψ и Ψ^* . Наиболее общий вид такого выражения есть

$$\int \int \Psi^*(q') \varphi(q', q) \Psi(q) dq' dq, \quad (2,1)$$

где функция $\varphi(q', q)$ (точнее *обобщённая функция*) — *ядро оператора* — зависит от рода и результата измерения, а интегрирование производится дважды по всему конфигурационному пространству.³

Такая формула, с точностью до замены суммы на интеграл, аналогична билинейной форме от Ψ и Ψ^+ построенной с помощью матрицы φ :

$$\underbrace{\Psi^+}_{\text{строка}} \underbrace{\varphi}_{\text{матрица}} \underbrace{\Psi}_{\text{столбец}} = \sum_{km} \Psi_k^* \varphi_{km} \Psi_m.$$

Таким образом, помимо кет-векторов (столбцов) и бра-векторов (строк) мы имеем дело с *операторами* (матрицами), которые задаются функциями уже не от одной точки на конфигурационном пространстве q , а от двух точек q' и q .

Как мы знаем из линейной алгебры, одни и те же объекты (строки, столбцы, матрицы) могут быть представлены в разных базисах, в которых компоненты этих объектов записываются по-разному. Аналогично волновые функции (бра- и кет-векторы) и операторы могут быть записаны в разных базисах. Представление волновых функций как функций обобщённых координат соответствует лишь одному возможному выбору базиса. Подобно правильно составленному произведению столбцов, строк и матриц, правильно составленное произведение кет-, бра-векторов и операторов имеет смысл не зависящий от выбранного базиса.

³Плотность вероятности $|\Psi(q_0)|^2$ получается при $\varphi(q', q) = \delta(q' - q_0) \delta(q - q_0)$.

Если система состоит из двух частей, состояния которых задаются независимо как $\Psi_1(q_1)$ и $\Psi_2(q_2)$, то состояние системы в целом задаётся произведением функций её частей:⁴

$$\Psi_{12}(q_1, q_2) = \Psi_1(q_1) \Psi_2(q_2). \quad (2,3)$$

Если обе части не взаимодействуют друг с другом, то такое разделение переменных для разных частей системы сохраняется в последующие моменты времени:

$$\Psi_{12}(q_1, q_2, t) = \Psi_1(q_1, t) \Psi_2(q_2, t). \quad (2,4)$$

§ 3 Операторы

Резюме § 3:

- Каждой физической величине (*наблюдаемой*) f сопоставляется линейный оператор (аналог матрицы) \hat{f} .
- Физическая величина имеет определённое значение f_n тогда и только тогда, когда состояние ψ_n является собственным для оператора \hat{f} с собственным числом f_n :

$$\hat{f}\psi_n = f_n\psi_n. \quad (3,12)$$

- Среднее значение наблюдаемой \hat{f} в состоянии Ψ ($\langle\P|\Psi\rangle=1$) определяется формулой

$$\bar{f} = \langle\P|\hat{f}|\Psi\rangle. \quad (3,8)$$

- Оператор \hat{f}^+ , который для всяких Ψ и Φ удовлетворяет тождеству

$$\langle\Phi|\hat{f}^+|\Psi\rangle = \langle\P|\hat{f}|\Phi\rangle^* \Leftrightarrow \langle\P|\hat{f}|\Phi\rangle = \langle\hat{f}^+\Psi|\Phi\rangle.$$

называется эрмитово сопряжённым к оператору \hat{f} .

- Условие вещественности средних значений наблюдаемой — эрмитовость (самосопряжённость) оператора:

$$\hat{f}^+ = \hat{f}. \quad (3,17)$$

- Совокупность собственных чисел оператора $\hat{f} = \hat{f}^+$ — *спектр* наблюдаемой.
- Спектр наблюдаемой делится на *дискретный спектр* и *непрерывный спектр*.
- Собственные состояния, отвечающие разным собственным числам, ортогональны:

$$\langle\psi_k|(f_k - f_n)|\psi_n\rangle = 0.$$

- Для всякого эрмитового оператора \hat{f} собственные функции можно выбрать так, чтобы они образовали базис в пространстве состояний.
- Базисные состояния ψ_n дискретного спектра могут быть нормированы на единицу $\langle\psi_n|\psi_n\rangle = 1$. Вместе с условием ортогональности состояний, отвечающих разным собственным числам, получаем:

$$\langle\psi_m|\psi_n\rangle = \delta_{mn} = \begin{cases} 1, & m = n \\ 0, & m \neq n \end{cases}. \quad (3,6)$$

⁴Приведённые в ЛЛЗ рассуждения нельзя считать выводом этого факта. Это не вывод, а обоснование естественности *постулата*.

- Коэффициент разложения a_n состояния Ψ по базисному состоянию ψ_n определяется скалярным произведением

$$a_n = \langle \psi_n | \Psi \rangle. \quad (3,5)$$

- Коэффициенты разложения волновой функции по базису собственных состояний какого-либо оператора a_n позволяют полностью определить состояние Ψ , ничуть не хуже, чем задание компонент $\Psi(q)$. В частности, величина $|a_n|^2 = a_n^* a_n$ задаёт вероятность (для дискретного спектра) или плотность вероятности (для непрерывного спектра) того, что наблюдаемая f оказалась равна собственному числу f_n .
- Если наблюдаемая обладает только дискретным спектром, то скалярное произведение в базисе собственных функций определяется соотношением, в котором вместо интеграла стоит сумма:

$$\langle \Phi | \Psi \rangle = \sum_n b_n^* a_n, \quad a_n = \langle \psi_n | \Psi \rangle, \quad b_n = \langle \psi_n | \Phi \rangle.$$

- В базисе собственных функций (если есть только дискретный спектр) оператор действует следующим образом:

$$\Psi = \sum_n a_n \psi_n, \quad \hat{f} \Psi = \sum_n f_n a_n \psi_n. \quad (3,2; 3,9)$$

Это соответствует действию на столбец с компонентами a_n диагональной матрицы с элементами f_n :

$$\underbrace{\begin{pmatrix} f_1 & 0 & \cdots & 0 & \cdots \\ 0 & f_2 & \cdots & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & f_n & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}}_{\hat{f}} \cdot \underbrace{\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \\ \vdots \end{pmatrix}}_{|\Psi\rangle} = \underbrace{\begin{pmatrix} f_1 a_1 \\ f_2 a_2 \\ \vdots \\ f_n a_n \\ \vdots \end{pmatrix}}_{\hat{f}|\Psi\rangle}.$$

Таким образом, переход к базису собственных функций эрмитового оператора *диагонализует* этот оператор.

- Среднее значение оператора \hat{f} в состоянии Ψ соответствует среднему взвешенному собственным числам f_n с весом $|a_n|^2$, который соответствует вероятности обнаружения значения f_n . При наличии только дискретного спектра это выражается следующим образом:

$$\bar{f} = \langle \Psi | \hat{f} | \Psi \rangle = \underbrace{\sum_{n'} a_{n'}^* \langle \psi_{n'} |}_{\langle \Psi |} \underbrace{\hat{f} \sum_n a_n |\psi_n \rangle}_{| \Psi \rangle} = \sum_{n', n} f_n a_{n'}^* a_n \underbrace{\langle \psi_{n'} | \psi_n \rangle}_{\delta_{n'n}} = \sum_n f_n |a_n|^2. \quad (3,8; 3,7)$$

- В некоторых случаях в данном параграфе было бы правильнее говорить не об одной наблюдаемой \hat{f} , а полной системе одновременно измеримых физических величин.

(*) Замечание: ЛЛЗ вводит эрмитово сопряженный к оператору \hat{f} оператор \hat{f}^+ с помощью двух операций: *транспонирование* и *комплексное сопряжение оператора*. Эти две операции по отдельности в квантовой механике никогда не встречаются, они всегда встречаются вместе, образуя эрмитово сопряжение⁵. Более того, по отдельности транспонирование и комплексное сопряжение оператора — «плохие» операции. Их результат зависит от выбора базиса. Для эрмитового сопряжения «хорошие» (т.е. унитарные=сохраняющие скалярное произведение) замены базиса не влияют на результат операции. Таким образом, эти «плохие» операции лучше вообще не вводить, пользуясь только «хорошей» операцией эрмитового сопряжения.

§ 4 Сложение и умножение операторов

Резюме § 4:

- **Определение:** оператор \hat{f}^{-1} называется *обратным* к оператору \hat{f} , если

$$\hat{f}^{-1}\hat{f} = \hat{f}\hat{f}^{-1} = \hat{1}.$$

Здесь $\hat{1}$ — *единичный оператор*, переводящий любую волновую функцию в себя.

- **Определение:** *функция φ от эрмитового оператора \hat{f}* — это оператор $\varphi(\hat{f})$, для которого собственные функции совпадают с собственными функциями оператора \hat{f} , а соответствующие собственные числа задаются как $\varphi(f_n)$.
- **Определение** *суммы операторов:*

$$\forall \Psi \quad (\hat{f} + \hat{g})\Psi = \hat{f}\Psi + \hat{g}\Psi.$$

Эта операция коммутативна и ассоциативна.

- **Определение** *произведения операторов:*

$$\forall \Psi \quad (\hat{f}\hat{g})\Psi = \hat{f}(\hat{g}\Psi).$$

Эта операция ассоциативна и дистрибутивна относительно сложения, но не коммутативна для произвольных операторов.

- **Определение:**

$$[\hat{f}, \hat{g}] = \hat{f}\hat{g} - \hat{g}\hat{f} \tag{4,8}$$

— *коммутатор* операторов \hat{f} и \hat{g} .

- Коммутатор антикоммутативен (меняет знак при перестановке аргументов)

$$[\hat{f}, \hat{g}] = -[\hat{g}, \hat{f}]$$

и линеен по обоим аргументам

$$[\alpha\hat{f} + \beta\hat{g}, \hat{h}] = \alpha[\hat{f}, \hat{h}] + \beta[\hat{g}, \hat{h}], \quad [\hat{h}, \alpha\hat{f} + \beta\hat{g}] = \alpha[\hat{h}, \hat{f}] + \beta[\hat{h}, \hat{g}].$$

⁵Комплексное сопряжение числа также можно считать частным случаем эрмитового сопряжения.

Для коммутаторов имеет место полезное тождество

$$[\hat{f}\hat{g}, \hat{h}] = [\hat{f}, \hat{h}]\hat{g} + \hat{f}[\hat{g}, \hat{h}]. \quad (4,9)$$

Это тождество прямо проверяется расписыванием всех коммутаторов через разности. Если рассматривать коммутатор некоторого оператора с оператором \hat{h} как дифференцирование

$$[\cdot, \hat{h}] = \frac{\partial \cdot}{\partial \lambda},$$

то тождество превращается в *правило Лейбница* (которое нам ещё пригодится!)

$$\frac{\partial(\hat{f}\hat{h})}{\partial \lambda} = \frac{\partial \hat{f}}{\partial \lambda} \hat{h} + \hat{f} \frac{\partial \hat{h}}{\partial \lambda}.$$

Из этого тождества также легко вывести *тождество Якоби* для коммутаторов:

$$[[\hat{f}, \hat{g}], \hat{h}] = [[\hat{f}, \hat{h}], \hat{g}] + [\hat{f}, [\hat{g}, \hat{h}]] \Leftrightarrow [[\hat{f}, \hat{g}], \hat{h}] + [[\hat{g}, \hat{h}], \hat{f}] + [[\hat{h}, \hat{f}], \hat{g}] = 0.$$

- Операторы называются *коммутирующими* если

$$[\hat{f}, \hat{g}] = 0. \quad (4,3)$$

- Если $[\hat{f}, \hat{h}] = 0$ и $[\hat{g}, \hat{h}] = 0$, то отсюда, вообще говоря, отнюдь не следует, что \hat{f} и \hat{g} коммутативны.
- **Теорема:** для операторов \hat{f} и \hat{g} можно построить базис из общих собственных функций тогда и только тогда, когда $[\hat{f}, \hat{g}] = 0$.
- Общие собственные функции коммутирующих эрмитовых операторов \hat{f} и \hat{g} остаются собственными для операторов $\hat{f} + \hat{g}$ и $\hat{f}\hat{g}$ с собственными числами $f_n + g_n$ и $f_n g_n$ соответственно.
- Сумма эрмитовых операторов всегда эрмитова:

$$\hat{f} = \hat{f}^+, \hat{g} = \hat{g}^+ \implies \hat{f} + \hat{g} = (\hat{f} + \hat{g})^+.$$

- Операция взятия среднего от величины по заданному состоянию Ψ линейна:

$$\overline{f + g} = \bar{f} + \bar{g} \Leftrightarrow \langle \Psi | \hat{f} + \hat{g} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{f} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{g} | \Psi \rangle, \quad \langle \Psi | \Psi \rangle = 1. \quad (4,1)$$

- Пусть \hat{f} — эрмитов оператор, тогда

$$f_0 = \min_{\Psi} \bar{f} = \min_{\Psi} \frac{\langle \Psi | \hat{f} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

— минимальное собственное число.

- **Теорема:**

$$(f + g)_0 \geq f_0 + g_0. \quad (4,2)$$

•

$$(\hat{f}\hat{g})^+ = \hat{g}^+ \hat{f}^+. \quad (4,5)$$

В частности

$$\hat{f} = \hat{f}^+, \hat{g} = \hat{g}^+ \implies (\hat{f}\hat{g})^+ = \hat{g}\hat{f}.$$

- Таким образом, произведение эрмитовых операторов эрмитово только для коммутирующих множителей:

$$(\hat{f}\hat{g})^+ = \hat{f}\hat{g} \implies \hat{f}\hat{g} - \hat{g}\hat{f} = [\hat{f}, \hat{g}] = 0.$$

•

$$\langle \Psi | \hat{f}\hat{g} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{f}\hat{g}\Psi \rangle = \langle \hat{f}^+ \Psi | \hat{g}\Psi \rangle.$$

- Коммутатор эрмитовых операторов антиэрмитов (меняет знак при эрмитовом сопряжении)

$$[\hat{f}, \hat{g}]^+ = -[\hat{f}, \hat{g}].$$

Коммутатор эрмитовых операторов умноженный на i эрмитов

$$(i[\hat{f}, \hat{g}])^+ = i[\hat{f}, \hat{g}]. \quad (4,7)$$

- **Определение:** симметризованное произведение

$$\frac{1}{2}(\hat{f}\hat{g} + \hat{g}\hat{f}). \quad (4,6)$$

Эта операция коммутативна, но не ассоциативна.

(*) **Замечание:** ЛЛЗ пишет, что для неравенства $(f + g)_0 \geq f_0 + g_0$ «Знак равенства имеет место, если величины f и g одновременно измеримы.» Строго говоря, для равенства $(f + g)_0 = f_0 + g_0$ условие одновременной измеримости (коммутативности) f и g не является ни необходимым ни достаточным! Правильная (аккуратная) редакция этого утверждения могла бы быть такой: «Знак равенства имеет место, если минимальные значения f_0 и g_0 достигаются на одном состоянии Ψ . Достаточным условием этого является действие операторов \hat{f} и \hat{g} на различные подсистемы (различные переменные волновой функции).»

§ 5 Непрерывный спектр

Резюме с добавлениями § 5:

- Эрмитов оператор $\hat{f} = \hat{f}^+$ может иметь *непрерывный спектр*. В этом случае $\hat{f}\psi_f = f\psi_f$, где собственное число f пробегает непрерывное множество значений.
- Произвольная волновая функция $\Psi(q)$ может быть разложена по базису собственных функций непрерывного спектра (мы предполагаем, что дискретный спектр отсутствует)

$$\Psi(q) = \int a_f \psi_f(q) df, \quad (5,1)$$

где интегрирование ведётся по всей области значений, которые может принимать f . Коэффициенты разложения a_f , заданные как функция f полностью задают состояние Ψ и определяют попросту разложение того же вектора по новому базису.

- Определим нормировку собственных функций ψ_f исходя из условия сохранения нормировки. Это условие аналогично условию сохранения длины вектора, с помощью которого мы определяем обычный поворот в 3-мерном пространстве:

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \int |\Psi(q)|^2 dq = \int |a_f|^2 df. \quad (5,2)$$

$$\int |\Psi(q)|^2 dq = \int \underbrace{\left(\int a_f^* \psi_f^*(q) df \right)}_{\Psi^*(q)} \Psi(q) dq = \int a_f^* \underbrace{\left(\int \psi_f^*(q) \Psi(q) dq \right)}_{a_f} df.$$

Таким образом, для компоненты непрерывного спектра получаем такую же формулу, как для компоненты дискретного спектра:

$$a_f = \int \psi_f^*(q) \Psi(q) dq = \langle \psi_f | \Psi \rangle. \quad (5,3)$$

$$a_f = \langle \psi_f | \Psi \rangle = \langle \psi_f | \underbrace{\int a_{f'} |\psi_{f'}\rangle df'}_{|\Psi\rangle} = \int a_{f'} \underbrace{\langle \psi_f | \psi_{f'} \rangle}_{\delta(f-f')} df'.$$

Условие нормировки волновых функций непрерывного спектра:

$$\langle \psi_f | \psi_{f'} \rangle = \int \psi_f^*(q) \psi_{f'}(q) dq = \delta(f - f') = \begin{cases} 0, & f \neq f' \\ +\infty = \frac{1}{0}, & f = f' \end{cases} \quad (5,4)$$

- «Функция» $\delta(x)$ — δ -функция Дирака. Это не настоящая функция, а обобщённая функция. Её определение — выполнения следующего равенства (для некоторого класса основных функций)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) f(x) dx = f(0). \quad (5,7)$$

(*) Также δ -функция может пониматься как *слабый предел* от последовательности всё более узких и высоких пиков $\delta_\varepsilon(x)$ с единичным интегралом (слабый предел подразумевает сходимость не самих функций $\delta_\varepsilon(x)$, а сходимость интегралов $\int \delta_\varepsilon(x) f(x) dx \rightarrow f(0)$ для произвольных функций $f(x)$ из некоторого класса основных функций).

- Свойства δ -функции:

$$\int_{a-\epsilon}^{a+\epsilon} \delta(x-a) f(x) dx = f(a). \quad (5,8)$$

$$\delta(x) = \delta(-x), \quad \delta(\alpha x) = \frac{1}{|\alpha|} \delta(x). \quad (5,9 \text{ } 5,10)$$

Для монотонной функции $\varphi(f)$

$$\delta[\varphi(f') - \varphi(f)] = \frac{1}{\left| \frac{d\varphi(f)}{df} \right|} \delta(f' - f). \quad (5,13)$$

- Поскольку $\delta(0) = +\infty$ интеграл

$$\langle \psi_f | \psi_f \rangle = \int |\psi_f(q)|^2 dq$$

расходится.

- Поскольку $\delta(\alpha x) = \frac{1}{|\alpha|} \delta(x)$ перенумерация функций непрерывного спектра (перерастяжение параметра f их нумерующего) приводит к изменению нормировки. Таким образом, нормировка функции $\psi_f(q)$ зависит не только от решения уравнения $\hat{f}\psi_f = f\psi_f$ при конкретном значении f , но и от решений этого же уравнения при близких значениях f .
- (*) Размерность δ -функции обратна размерности её аргумента, например, если x имеет размерность длины (см), то $\delta(x)$ имеет размерность волнового числа (см⁻¹). Это следует из определения δ -функции:

$$\int \underbrace{\delta(x)}_{\text{см}^{-1}} \underbrace{dx}_{\text{см}} = 1.$$

- Поскольку $|\Psi(q)|^2$ — плотность вероятности обнаружения координаты равной q , среднее значение координаты

$$\bar{q} = \int q |\Psi(q)|^2 dq = \int \Psi^*(q) \underbrace{(q\Psi(q))}_{\hat{q}\Psi(q)} dq = \langle \Psi | \hat{q} | \Psi \rangle.$$

Мы установили, какой оператор соответствует координате:

$$\hat{q}\Psi(q) = q\Psi(q), \quad \hat{q} = q. \quad (5,16)$$

- Условие нормировки функций непрерывного спектра — это одновременно разложение волновой функции $\psi_{f'}$ по базисным функциям ψ_f , т.е. $\psi_{f'}(f)$

$$\langle \psi_f | \psi_{f'} \rangle = \delta(f - f') = \psi_{f'}(f) = \psi_f^*(f').$$

В частности мы можем написать собственные функции оператора координаты

$$\psi_{q_0}(q) = \delta(q - q_0), \quad \hat{q}\psi_{q_0} = q\delta(q - q_0) = q_0\psi_{q_0}. \quad (5,17)$$

- Если наблюдаемая имеет и дискретный спектр и непрерывный спектр, то полный базис образуют функции обоих спектров вместе. Разложение по такому базису имеет вид

$$\Psi(q) = \sum_n a_n \psi_n(q) + \int a_f \psi_f(q) df, \quad (5,15)$$

где сумма берётся по дискретному спектру, а интеграл по непрерывному.

- Волновая функция может быть записана как скалярное произведение с базисными функциями:

$$\Psi(q) = \langle \psi_q | \Psi \rangle = \int \delta(q - q') \Psi(q') dq'.$$

- В современной литературе возможно использование сокращённых обозначений:

$$|\psi_q\rangle = |q\rangle, \quad \Psi(q) = \langle\psi_q|\Psi\rangle = \langle q|\Psi\rangle.$$

Буква ψ опускается в символах $|\psi_f\rangle = |f\rangle$ и $\langle\psi_f| = \langle f|$ потому, что угловые скобки и так показывают, что этот объект является волновой функцией (кет или бра-вектором соответственно).

§ 6 Предельный переход (ф)

Резюме § 6:

- Классическая механика — предельный случай квантовой.
- Связь квантовой механики с классической аналогична связи волновой оптики с геометрической.
- **Геометрическая оптика:** луч света распространяется в 3-мерном пространстве по траекториям $x(l)$ с экстремальным временем прохождения $t[x(l)]$.
- **Волновая оптика:** в том же 3-мерном пространстве распространяется электромагнитная волна, которая описывается линейными дифференциальными уравнениями. Фаза электромагнитной волны описывается экспонентой от времени прохождения светового луча: $e^{i\omega t}$.
- В процессе предельного перехода от волновой оптики к геометрической компонента поля u параметризуется как

$$u = ae^{i\varphi},$$

с вещественной амплитудой a и фазой φ (в геометрической оптике φ называется *эйконалом*). Предел геометрической оптики соответствует пределу короткой длины волны (большого эйконала).

- **Классическая механика:** точка в конфигурационном пространстве движется по траекториям $q(t)$ с экстремальным значением функционала действия $S[q(t)]$.
- **Квантовая механика:** в том же конфигурационном пространстве распространяется волновая функция, которая описывается линейным дифференциальным уравнением (уравнение Шрёдингера). Фаза волновой функции описывается экспонентой от действия: $e^{iS/\hbar}$.
- Аналогично волновая функция параметризуется вещественной амплитудой a и фазой S/\hbar :

$$\Psi = ae^{iS/\hbar}. \quad (6,1)$$

При переходе к классической механике a — медленно меняющаяся функция, а S велико по сравнению с постоянной Планка

$$\hbar = 1,05 \cdot 10^{-27} \text{ . .}$$

- Для того, чтобы получить из волновой функции движение по траектории надо в некоторый начальный момент задать волновую функцию в виде *волнового пакета* (волновая функция заметно отличается от нуля на узком участке, который стремится к нулю при $\hbar \rightarrow 0$), который далее распространяется по законам классической механики.
- Квантовые операторы в классическом пределе сводятся к умножению на соответствующую физическую величину.

(*) Замечания:

- 1) В процессе движения волновой пакет, как правило, расплывается.
- 2) В квантовой механике можно считать, что система движется одновременно по всем траекториям $q(t)$ одновременно. Волновые функции $e^{iS[q(t)]/\hbar}$ для разных $q(t)$ складываются (интерferируют). Быстро осциллирующие члены $e^{iS[q(t)]/\hbar}$ складываясь для соседних близких траекторий, как правило, гасят друг друга, но для классических траекторий действие стационарно, близкие траектории дают одинаковый вклад и усиливают друг друга.

§ 7 Волновая функция и измерения*

Квантовая теория измерений — наиболее тонкая и спорная часть квантовой механики. Согласно Бриллюэну наличие нетривиальной теории измерения — главное отличие неклассических теорий.

Таким образом, хотя теорию измерений следует отнести к основаниям квантовой механики, её настоящее понимание возможно только после достаточного овладения предметом. В принципе это общая ситуация для многих наук: основания и обоснования сложнее чем дальнейшее применение аппарата теории.

§ 7 ЛЛЗ для студента только начинающего изучать квантовую механику перусложнён и при первом чтении его лучше вообще опустить.

Вместо § 7 мы изложим здесь более простое приближение квантовой теории измерений, так называемый *проекционный постулат*.

Измерение состояния квантовой системы состоит в неконтролируемом взаимодействии системы с измерительным прибором. Это взаимодействие, в отличие от классической механики, не может быть сделано сколь угодно слабым и неизбежно влияет на состояние измеряемой системы.

Если измеряется дискретная величина f , то состояние системы до измерения может быть представлено как суперпозиция состояний с разными значениями f_n

$$\Psi = \sum_{nj} a_{nj} \psi_{nj}, \quad \langle \Psi | \Psi \rangle = 1, \quad \langle \psi_{nj} | \psi_{n'j'} \rangle = \delta_{nn'} \delta_{jj'}, \quad \hat{f} \psi_{nj} = f_n \psi_{nj}.$$

Здесь индекс j нумерует разные базисные состояния, отвечающие одинаковым значениям f_n .

Согласно проекционному постулату, если измерение показало, что $f = f_n$ (вероятность такого исхода $p_n = \sum_j |a_{nj}|^2$), то сразу после измерения (измерение предполагается мгновенным) от суперпозиции остаются только члены, соответствующие данному исходу:

$$\Psi_n = \sum_j a_{nj} \psi_{nj}.$$

Приведённой формуле состояние Ψ_n нормировано не на единицу, а на вероятность:

$$\langle \Psi_n | \Psi_n \rangle = \sum_n |a_{nj}|^2 = p_n.$$

В частности, если данному исходу соответствует только одно базисное состояние ψ_n , то система полностью «забывает» состояние до измерения и попадает в состояние ψ_n (множитель a_n можно отбросить, т.к. состояние определено с точностью до произвольного ненулевого множителя).

Состояние Ψ_n может быть получено из исходного состояния действием проекционного оператора \hat{P}_n (напоминаем, что произведение столбец на строку даёт матрицу, т.е. кет-состояние на бра-состояние даёт оператор):

$$\Psi_n = \hat{P}_n \Psi.$$

$$\hat{P}_n = \sum_j |\psi_{nj}\rangle \langle \psi_{nj}|.$$

Такой оператор описывает проекцию вектора состояния на подпространство собственных векторов, отвечающих данному собственному числу.

Система при этом «забывает» все компоненты Ψ , ортогональные собственному подпространству, на которое проецирует \hat{P}_n . Таким образом процесс квантового измерения оказывается *необратимым*. (Тогда как эволюция замкнутой квантовой системы, описываемая уравнением Шрёдингера обратима.)

Для проекционных операторов \hat{P}_n выполняются следующие свойства:

$$\hat{P}_n^+ = \hat{P}_n, \quad \sum_n \hat{P}_n = \hat{1}, \quad \hat{P}_n \hat{P}_{n'} = \hat{P}_n \delta_{nn'}, \quad p_n = \langle \Psi | \hat{P}_n | \Psi \rangle.$$

Для измерения величины с непрерывным спектром, физическая величина после измерения не может принять строго определённое значение, т.к. соответствующая волновая функция не нормируема на 1 и не может быть физически реализована. Таким образом, результат измерения непрерывной величины показывает, что она попадает в некоторый диапазон значений. Если измерение показывает, что физическая величина с непрерывным спектром лежит в интервале (f_1, f_2) , то соответствующий проекционный оператор имеет вид

$$\hat{P}_{(f_1, f_2)} = \int_{f_1}^{f_2} |\psi_f\rangle \langle \psi_f| df.$$

Проекционный постулат предполагает, что при двухкратном измерении одной и той же физической величины (с нулевым временем между измерениями) результат второго измерения с вероятностью 1 должен совпадать с результатом первого, поскольку после первого измерения состояние системы стало собственным для оператора \hat{f} , и физическая величина приобрела определённое значение f_n (равное измеренному).

§ 7 ЛЛЗ предполагает, что результат второго измерения может не совпадать с результатом первого, и проекционные операторы надо заменить на операторы более общего вида:

$$\hat{P}_n^{\S 7} = \sum_j |\varphi_{nj}\rangle \langle \psi_{nj}|,$$

где состояния φ_{nj} , как правило, отличны от состояний ψ_{nj} .

(**) Такое изменение волновой функции выглядит обобщением проекционного постулата, но это обобщение не является существенным, поскольку его можно воспроизвести на основе проекционного постулата. Если мы предположим, что происходит мгновенное измерение, описываемое проекционным постулатом, после чего на протяжении малого времени Δt измерительный прибор создаёт внешнее поле, которое зависит от n и j , то состояние φ_{nj} — это состояние спустя время Δt (в конце процесса измерения).

В литературе рассматриваются и другие обобщения и усложнения квантовой теории измерений, привлекающие как утончённые математические понятия, так и изысканные физико-философские рассуждения. Для первого знакомства с квантовой механикой все эти сложные теории измерений излишни.

Глава II

Энергия и импульс

§ 8 Гамильтониан

Волновое уравнение (временное уравнение Шрёдингера, или просто уравнение Шрёдингера) может быть получено из следующих положений:

- Волновая функция полностью определяет состояние системы и её дальнейшую эволюцию. Т.е. $\Psi(t)$ может быть предсказано, если задано $\Psi(0)$.

Отсюда получаем, что $\Psi(t)$ — решение дифференциального уравнения 1-го порядка по времени:

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

Для уравнения n -го порядка по времени для предсказания дальнейшего поведения волновой функции (для постановки *задачи Коши*) нам кроме самой волновой функции надо было бы знать в начальный момент времени её $n - 1$ первую производную по времени.

Здесь мы выделили множитель $i\hbar$ для красоты (смысл его станет ясен позднее). $H[\Psi]$ пока некоторый функционал от $\Psi(t)$.

- Для волновых функций действует принцип линейной суперпозиции, т.е. если $\Psi_1(t)$ и $\Psi_2(t)$ — различные допустимые эволюции одной квантовой системы (решения некоторого *волнового уравнения*), а $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$ — числа, то $\alpha\Psi_1(t) + \beta\Psi_2(t)$ — также допустимая эволюция той же системы (решение того же *волнового уравнения*).

Принцип линейной суперпозиции показывает, что выписанное выше уравнение линейно, т.е. функционал $H[\cdot]$ — это некоторый линейный оператор: $H[\Psi] = \hat{H}\Psi$. Таким образом,

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \quad \Leftrightarrow \quad i\hbar \frac{d|\Psi\rangle}{dt} = \hat{H}|\Psi\rangle. \quad (8,1)$$

- Суммарная вероятность сохраняется, т.е. $\langle \Psi(0)|\Psi(0)\rangle = \langle \Psi(t)|\Psi(t)\rangle$. Отсюда получаем (см. ниже) условие эрмитовости оператора \hat{H} : $\hat{H}^+ = \hat{H}$.

Физическая величина, соответствующая эрмитовому оператору \hat{H} — *энергия*. Множитель $i\hbar$ был выделен в уравнении (8,1) как раз для того, чтобы оператор \hat{H} имел такой хороший физический смысл. Оператор \hat{H} называют *гамильтоновым оператором*, или просто *гамильтонианом*.

Выведем условие эрмитовости оператора \hat{H} :

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{d}{dt} \langle \Psi | \Psi \rangle = \frac{d\langle \Psi |}{dt} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \frac{d|\Psi\rangle}{dt} = \underbrace{\left(\frac{\hat{H}}{i\hbar} | \Psi \rangle \right)^+}_{\langle \Psi | \frac{\hat{H}^+}{-i\hbar}} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \left(\frac{\hat{H}}{i\hbar} | \Psi \rangle \right) = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi | \left(\hat{H} - \hat{H}^+ \right) | \Psi \rangle \end{aligned}$$

Поскольку данное тождество должно выполняться для произвольного состояния $\Psi(t)$ получаем,

$$\hat{H} = \hat{H}^+.$$

(*) Замечание: На самом деле к трём перечисленным положениям надо добавить четвёртое: обратимость временной эволюции. Т.е. надо, чтобы для любого состояния $\Psi(t)$ можно было подобрать такое состояние $\Psi(0)$, которое порождает как раз $\Psi(t)$ в момент времени t . Это положение мы использовали в доказательстве выше, когда декларировали произвольность $\Psi(t)$.

(*) То, что оператор \hat{H} действительно соответствует энергии можно увидеть из предельного выражения волновой функции через действие (6,1) $\Psi = ae^{iS/\hbar}$. Для медленно меняющейся амплитуды a

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

Т.е. имеем соответствие с классической теоретической механикой

$$\hat{H} \rightarrow -\frac{\partial S}{\partial t} = H(q, p),$$

где $H(q, p)$ — функция Гамильтона (классический гамильтониан) системы.

Замечание: Можно также записать равносильное уравнению (8,1) эрмитово сопряжённое уравнение Шрёдингера (для бра-вектора). С учётом $\hat{H} = \hat{H}^+$ получаем

$$\left(i\hbar \frac{d\langle \Psi |}{dt} \right)^+ = \left(\hat{H} | \Psi \rangle \right)^+ \Leftrightarrow -i\hbar \frac{d\langle \Psi |}{dt} = \langle \Psi | \hat{H}. \quad (8,1')$$

§ 9 Дифференцирование операторов по времени

Дифференцирование физической величины по времени надо определять с учётом того, что теперь физическая величина — оператор, который от времени может вообще не зависеть, причём значение физической величины в разные моменты времени может быть определено или не определено.

Таким образом мы выбираем определение полной производной по времени удобным для нас образом, а потом проверяем, что данное определение находится в соответствии с классической механикой.

Примем, что по определению для произвольного состояния Ψ оператор \hat{f} и оператор $\frac{d\hat{f}}{dt} = \dot{\hat{f}}$ (полная производная оператора \hat{f} по времени) должны удовлетворять соотношению

$$\overline{\dot{\hat{f}}} = \dot{\bar{\hat{f}}} \Leftrightarrow \langle \Psi | \dot{\hat{f}} | \Psi \rangle = \frac{d}{dt} \langle \Psi | \hat{f} | \Psi \rangle. \quad (9,1)$$

Воспользовавшись волновым уравнением (8,1) и эрмитовостью гамильтониана ($\hat{H} = \hat{H}^+$) получаем

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

С учётом произвольности состояния Ψ получаем

$$\dot{\hat{f}} = \frac{d\hat{f}}{dt} = \frac{\partial \hat{f}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [\hat{f}, \hat{H}]. \quad (9,2)$$

Здесь $\frac{\partial \hat{f}}{\partial t}$ — частная производная оператора по времени учитывает только явную зависимость определения наблюдаемой величины от времени, которая не связана с временной эволюцией системы, а $[\hat{f}, \hat{H}] = \hat{f}\hat{H} - \hat{H}\hat{f}$ — *коммутатор* операторов \hat{f} и \hat{H} . Вклад временной эволюции системы связан с членом $\frac{1}{i\hbar} [\hat{f}, \hat{H}]$, возникшим при дифференцировании волновых функций.¹

Если оператор \hat{f} не зависит от времени явно, т.е. если $\frac{\partial \hat{f}}{\partial t} = 0$, то $\dot{\hat{f}}$ с точностью до мнимого множителя сводится к коммутатору $[\hat{f}, \hat{H}]$.

Сохраняющимися величинами будем называть такие, для которых $\frac{\partial \hat{f}}{\partial t} = \frac{d\hat{f}}{dt} = 0$, т.е. явно не зависящие от времени и коммутирующие с гамильтонианом. Для сохраняющихся величин среднее не зависит от времени. Более того (это станет очевидно из дальнейшего изложения), распределение вероятностей для сохраняющейся величины также не зависит от времени, в частности если величина имела определённое значение в начальный момент времени, то она имеет это же значение и в последующие моменты (если система на подвергалась измерениям и/или возмущениям).

Замечание: Ранее введённое тождество (4,9) $[\hat{f}\hat{g}, \hat{h}] = [\hat{f}, \hat{h}]\hat{g} + \hat{f}[\hat{g}, \hat{h}]$ сразу даёт для дифференцирования операторов по времени правило Лейбница:

$$\frac{d(\hat{f}\hat{g})}{dt} = \frac{d\hat{f}}{dt} \hat{g} + \hat{f} \frac{d\hat{g}}{dt}.$$

¹(*) Формула (9,2) имеет *соответствие* в классической теоретической механике, где наблюдаемые — функции от координат, импульсов и времени:

$$\frac{d}{dt} f(t, q(t), p(t)) = \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_k \left(\frac{\partial f}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial f}{\partial p_k} \dot{p}_k \right).$$

Производные по времени от координат q_k и импульсов p_k задаются уравнениями Гамильтона, через производные от функции Гамильтона $H(t, q, p)$:

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}.$$

Подставив \dot{q} и \dot{p} в уравнение выше получаем полную производную классической наблюдаемой, выраженную через *скобку Пуассона* $\{\cdot, \cdot\}$:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \underbrace{\sum_k \left(\frac{\partial f}{\partial q_k} \frac{\partial H}{\partial p_k} - \frac{\partial f}{\partial p_k} \frac{\partial H}{\partial q_k} \right)}_{\{f, H\}} = \frac{\partial f}{\partial t} + \{f, H\}.$$

Таким образом, коммутатор оказывается квантовым аналогом (смысл этой аналогии надо обсуждать отдельно) теоретикомеханической скобки Пуассона:

$$\frac{1}{i\hbar} [\cdot, \cdot] \rightarrow \{\cdot, \cdot\}, \quad \hbar \rightarrow 0.$$

§ 10 Стационарные состояния

Гамильтониан замкнутой системы, или системы находящейся в постоянном внешнем поле *можно выбрать* независимым от времени.

(**) Гамильтониан не зависящий от времени всегда можно «испортить», чтобы он явно зависел от времени, с помощью калибровочного (градиентного) преобразования, добавив взаимодействие частицы со скалярным потенциалом $\varphi = -\frac{1}{c} \frac{\partial f}{\partial t}$ и векторным потенциалом $\mathbf{A} = \nabla f$, где $f(t, x, y, z)$ — произвольная гладкая функция.

Стационарные состояния — состояния с определённым значением энергии, т.е. собственные состояния оператора Гамильтона \hat{H} .

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n.$$

Стационарное состояние с минимальной энергией называется *основным* или *нормальным*.

Если гамильтониан не зависит явно от времени, т.е. для *автономных систем* и, в частности, для *замкнутых систем*, то мы можем записать зависимость стационарного состояния от времени явным образом

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

$$\Psi_n(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}E_nt} \Psi_n(0) = e^{-\frac{i}{\hbar}E_nt} \psi_n, \quad \Leftrightarrow \quad |\Psi_n(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}E_nt} |\psi_n\rangle. \quad (10,1)$$

С помощью эрмитового сопряжения получаем аналогичные формулы для бра-векторов

$$\langle \psi_n | \hat{H} = \langle \psi_n | E_n, \quad \langle \Psi_n(t) | = \langle \psi_n | e^{\frac{i}{\hbar}E_nt}.$$

Здесь большие буквы Ψ обозначают состояния, как функции времени, а малые буквы ψ — стационарные состояния без временного множителя, которые определяются следующим уравнением

$$\hat{H}\psi = E\psi. \quad (10,2)$$

Стационарные состояния (собственные состояния заданного оператора энергии), как и собственные состояния для любой другой физической величины могут быть выбраны так, чтобы их совокупность образовала ортонормированный базис в пространстве состояний. Такой выбор неоднозначен, так как каждое базисное состояние может быть умножено на фазовый множитель вида $e^{i\alpha}$ без нарушения условий ортонормированности.

С точки зрения математики (функционального анализа) этот базис не лучше и не хуже любого другого ортонормированного базиса, но в этот базис при данном выборе гамильтониана выделен с точки зрения физики: в нём удобнее всего записывать временную зависимость волновой функции:

$$\Psi(t) = \sum_n a_n e^{-\frac{i}{\hbar}E_nt} \psi_n. \quad (10,3)$$

Формула (10,3) записана для случая дискретного энергетического спектра, для непрерывного спектра сумму надо заменить на интеграл, а в общем случае сумма и интеграл комбинируются:

$$\Psi(t) = \sum_n a_n e^{-\frac{i}{\hbar}E_nt} \psi_n + \int a_E e^{-\frac{i}{\hbar}E_t} \psi_E dE.$$

В данной формуле мы пронумеровали собственные состояния непрерывного спектра соответствующими собственными числами гамильтониана E (уровнями энергии).

Мы видим, что коэффициент разложения a_n состояния $\Psi(t)$ со временем не меняется по абсолютной величине, а подвергается фазовому вращению с постоянной циклической частотой $\frac{E_n}{\hbar}$:

$$a_n \rightarrow a_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}.$$

Это объясняет почему стационарные состояния так называются. Если волновая функция совпадает с одним из стационарных состояний Ψ_n , то для независимого от времени оператора \hat{f} (в том числе для не зависящего от времени гамильтониана) среднее также не зависит от времени:

$$\bar{f}(t) = \underbrace{\langle \Psi_n(t) |}_{\langle \psi_n | e^{\frac{i}{\hbar} E_n t}} \hat{f} \underbrace{|\Psi_n(t)\rangle}_{e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} |\psi_n\rangle} = \langle \psi_n | \hat{f} | \psi_n \rangle.$$

Как всегда, коэффициенты разложения нормированного состояния по ортонормированному базису задают вероятности $|a_n|^2$ (для дискретного спектра), или $|a_E|^2 dE$ (для непрерывного спектра).

Одному *уровню энергии* (собственному числу гамильтониана) могут соответствовать несколько линейно независимых волновых функций. Такой уровень энергии называется *вырожденным*. При наличии вырожденных уровней энергия сама по себе не образует полной системы физических величин. Т.е. в этом случае кроме гамильтониана \hat{H} имеется ещё некоторый эрмитов оператор \hat{g} , описывающий физическую величину, которая не выражается через энергию, но может быть одновременно с ней измерена. Существование такого оператора является необходимым и достаточным условием существования вырожденных уровней энергии. В соответствии с теоремой, из § 4 $[\hat{H}, \hat{g}] = 0$.

Любая линейная комбинация собственных состояний с одинаковыми собственными числами также даёт собственное состояние с тем же собственным числом. Таким образом, выбор базиса стационарных состояний вырожденного спектра неоднозначен даже если зафиксировать упомянутые выше фазовые множители $e^{i\alpha}$.

Теорема. Если имеется две сохраняющиеся физические величины \hat{f} и \hat{g} , которые при этом не коммутируют друг с другом, то есть если

$$[\hat{H}, \hat{f}] = [\hat{H}, \hat{g}] = 0 \neq [\hat{f}, \hat{g}],$$

то обязательно имеется *хотя бы один* вырожденный уровень.

Докажем это. Среди общих собственных состояний операторов \hat{f} и \hat{H} (такие состояния образуют базис) найдётся хотя бы одно состояние ψ , которое не является собственным для оператора \hat{g} (иначе операторы \hat{f} и \hat{g} должны коммутировать), т.е. для которого

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad \hat{f}\psi = f\psi, \quad \hat{g}\psi \neq \text{const}\psi.$$

Подеиствуем на состояние $\hat{g}\psi$ оператором Гамильтона:

$$\hat{H}\hat{g}\psi = \hat{g} \underbrace{\hat{H}\psi}_{E\psi} = E\hat{g}\psi.$$

Таким образом ψ и $\hat{g}\psi$ — два линейно независимых состояния, отвечающих одинаковой энергии E .

Замечание: Хотя операторы \hat{f} и \hat{g} $[\hat{f}, \hat{g}] \neq 0$ не измеримы одновременно, у них могут быть общие собственные состояния, для которых соответствующие физические величины одновременно определены. Однако, такие общие собственные состояния не могут образовывать базис в пространстве состояний. Соответственно в рассуждениях приведённой выше теоремы годится не всякое собственное состояние оператора \hat{f} , и не всякий уровень энергии непременно окажется вырожден. К сожалению в ЛЛЗ соответствующее место проговорено недостаточно ясно.

Описанные свойства собственных функций (ортогональность собственных подпространств для разных собственных чисел), одновременная измеримость/неизмеримость наличие вырожденных состояний относятся не только к спектру гамильтониана, но и к другим *эрмитовым* операторам.

Если гамильтониан представим в виде суммы двух членов, \hat{H}_1 и \hat{H}_2 , которые действуют на координаты q_1 и q_2 соответственно, то мы можем *разделить переменные* и искать собственные функции суммарного гамильтониана $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$ в виде произведения собственных функции операторов \hat{H}_1 и \hat{H}_2 .

$$(\hat{H}_1 + \hat{H}_2) \psi_1(q_1) \psi_2(q_2) = \underbrace{(\hat{H}_1 \psi_1(q_1))}_{E_1 \psi_1(q_1)} \psi_2(q_2) + \psi_1(q_1) \underbrace{(\hat{H}_2 \psi_2(q_2))}_{E_2 \psi_2(q_2)} = (E_1 + E_2) \psi_1(q_1) \psi_2(q_2).$$

Физически это означает, что если система состоит из двух невзаимодействующих подсистем, которые описываются гамильтонианами $\hat{H}_{1,2}$ и координатами $q_{1,2}$, то уровни энергии сложной системы задаются суммами всевозможных комбинаций уровней энергий подсистем, а стационарные состояния — произведения стационарных состояний подсистем.

Как и для прочих физических величин, собственные значения энергии могут быть как непрерывными, так и дискретными. Если пространство бесконечно, то дискретным значениям энергии соответствуют *финитные* (не уходящие на бесконечность, *связанные* состояния) движения системы, а непрерывным — *инфинитные*. Это связано с тем, что скалярный квадрат волновой функции сходится для состояний дискретного спектра

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle = \delta_{nn} = 1 = \int |\psi_n|^2 dq.$$

и расходится для состояний непрерывного спектра (см. § 5).

$$\langle \psi_f | \psi_f \rangle = \delta(f - f) = \infty = \int |\psi_f|^2 dq.$$

При конечных значениях координат интеграл заведомо сходится, так что сходимость/расходимость интеграла связана с тем, стремится ли вероятность обнаружения системы при больших значениях q к нулю, что физически соответствует финитности/инфинитности соответствующего движения².

Как и для других физических величин, хотя каждое состояние непрерывного спектра в отдельности ненормируемо (и нереализуемо), их суперпозиция может быть «хорошим» состоянием.

(*) Исследование суперпозиции состояний непрерывного спектра позволяет получить инфинитность такого движения динамически.

$$\Psi(q; t) = \int a_E e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \psi_E(q) dE.$$

²(**) Сходимость интеграла $\int |\psi_n|^2 dq$ не означает, что $|\psi_n|^2 \rightarrow 0$ при $q \rightarrow \infty$ (предел может не существовать), но в большинстве физически осмысленных случаев $|\psi_n|^2 \rightarrow 0$ при $q \rightarrow \infty$.

$$|\Psi(q; t)|^2 = \int \int a_E a_{E'}^* e^{\frac{i}{\hbar}(E' - E)t} \psi_E(q) \psi_{E'}^*(q) dE dE'.$$

При усреднении по большому промежутку времени $T \rightarrow \infty$ получаем, что при любом конечном q средняя плотность вероятности стремится к нулю:

$$\frac{1}{T} \int_0^T |\Psi(q; t)|^2 dt = \int \int a_E a_{E'}^* \underbrace{\left(\frac{1}{T} \int_0^T e^{\frac{i}{\hbar}(E' - E)t} dt \right)}_{\rightarrow 0} \psi_E(q) \psi_{E'}^*(q) dE dE' \rightarrow 0.$$

Поскольку суммарная вероятность сохраняется, это означает, что плотность вероятности $|\Psi(q)|^2$ утекает на бесконечность.

§ 11 Матрицы

Выше (§§ 2, 3) мы уже обсуждали соответствие кет-векторы=столбцы, бра-векторы=строки, операторы=матрицы. Здесь мы рассматриваем более подробно аналогию между операторами и матрицами для случая дискретного (для простоты) базиса стационарных состояний (состояний с определённой энергией).

Как уже упоминалось выше (см. § 10) базис стационарных состояний удобен при записи временной эволюции системы.

В качестве базиса при разложении волновой функции $\Psi(t)$ можно использовать либо не зависящие от времени стационарные состояния ψ_n , либо те же стационарные состояния, умноженные на соответствующие временные экспоненты $\Psi_n(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \psi_n$.

$$\Psi(t) = \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} a_n \psi_n = \sum_n a_n \Psi_n(t).$$

При использовании базиса $\Psi_n(t)$ коэффициенты разложения a_n от времени не зависят, а при использовании базиса ψ_n коэффициенты разложения подвергаются фазовому вращению с циклической частотой, отвечающей энергии состояния $e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} a_n$.

(*) **Замечание:** Далее (см. § 13) базису ψ_n будет сопоставлено шрёдингеровское, а базису $\Psi_n(t)$ — гайзенберговское представление квантовой механики.

Матричный элемент оператора

$$f_{nm}(t) = \langle \Psi_n(t) | \hat{f} | \Psi_m(t) \rangle \quad (11,2)$$

может зависеть от времени, даже если сам оператор \hat{f} от времени не зависел.

Матрица $f_{mn}(t)$ является представлением оператора \hat{f} , если волновые функции $\Psi(t)$ разложены по базису $\Psi_n(t)$ и представлены не зависящими от времени коэффициентами разложения a_n .

$$\bar{f} = \underbrace{\langle \Psi(t) |}_{\sum_n a_n^* \langle \Psi_n(t) |} \hat{f} \underbrace{|\Psi(t) \rangle}_{\sum_m a_m |\Psi_m(t) \rangle} = \sum_n \sum_m a_n^* f_{nm}(t) a_m. \quad (11,2)$$

Если исходный оператор \hat{f} не зависит от времени явно, то подставляя (10,1) найдём

$$f_{nm}(t) = \langle \Psi_n(t) | \hat{f} | \Psi_m(t) \rangle = \langle \psi_n | e^{\frac{i}{\hbar} E_n t} \hat{f} e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t} | \psi_m \rangle = e^{i\omega_{nm} t} f_{nm}, \quad (11,3)$$

где

$$\omega_{nm} = \frac{E_n - E_m}{\hbar} \quad (11,4)$$

есть частота перехода между состояниями n и m , а

$$f_{nm} = \langle \psi_n | \hat{f} | \psi_m \rangle \quad (11,5)$$

— компоненты не зависящей от времени матрицы оператора \hat{f} .

В базисе $\Psi_n(t)$ временная эволюция системы описывается не с помощью коэффициентов разложения волновых функций a_n , а с помощью зависящих от времени матричных элементов $f_{nm}(t)$, так что дифференцирую уравнение (11,2) получаем, что матричные элементы производной $\dot{\hat{f}}$ получаются дифференцированием матричных элементов оператора \hat{f}

$$\dot{\hat{f}} = \dot{f} = \sum_{n,m} a_n^* a_m \dot{f}_{nm}(t). \quad (11,6)$$

Из (11,3) получаем

$$\dot{f}_{nm}(t) = i\omega_{nm} f_{nm}(t), \quad (11,7)$$

или (сокращая экспоненты $e^{i\omega_{nm}t}$)

$$(\dot{f})_{nm} = i\omega_{nm} f_{nm} = \frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) f_{nm}. \quad (11,8)$$

Для матричных элементов эрмитово сопряжение записывается как для матриц

$$(f^+)_{nm} = f_{mn}^*. \quad (11,9)$$

Диагональные матричные элементы, как обычно, соответствуют средним значениям оператора по соответствующему состоянию. Для базиса стационарных состояний $\Psi_n(t)$ диагональные матричные элементы не зависят от времени (это уже обсуждалось в § 10).

Умножение операторов друг на друга и их действие слева на кет-векторы и справа на бра-векторы проводятся по обычным правилам матричного умножения:

$$(fg)_{mn} = \sum_k f_{mk} g_{kn}. \quad (11,12)$$

Замечание: Не забывайте, что компоненты a_n кет-вектора=столбца несут только один индекс (первый, с точки зрения умножения матриц), а компоненты a_n^* бра-вектора=строки — только один индекс (второй, с точки зрения умножения матриц).

Также для собственных векторов и собственных чисел мы можем записать стандартную матричную формулу

$$\sum_m f_{nm} c_m = f c_n \quad \Leftrightarrow \quad \sum_m (f_{nm} - f \delta_{nm}) c_m = 0. \quad (11,14)$$

В конечномерном случае для вычисления собственных чисел f можно использовать *вековое (секулярное)* уравнение

$$|f_{nm} - f \delta_{nm}| = 0. \quad (11,15)$$

Замечание: В бесконечномерном случае мы не можем использовать вековое уравнение, т.к. для бесконечномерных матриц, как правило, не определён определитель.

Как уже упоминалось выше (см. § 3) в базисе собственных функций матрица оператора становится диагональной. В частности, в базисе стационарных состояний диагональна матрица оператора Гамильтона.³

Теорема Гелмана-Фейнмана: Если эрмитов оператор (например, гамильтониан) \hat{H} зависит от непрерывного параметра λ , то

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{nn} = \frac{\partial E_n}{\partial \lambda}, \quad (11,16)$$

где E_n — собственное число оператора \hat{H} , матричные элементы берутся по базису собственных функции ψ_n ($\langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1$) оператора \hat{H} .

Доказательство. Поскольку оператор \hat{H} зависит от параметра λ , то от того же параметра также зависят собственные функции и числа этого оператора. Продифференцируем уравнение на собственные функции и числа по λ

$$(\hat{H} - E_n)|\psi_n\rangle = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial}{\partial \lambda}(\hat{H} - E_n)|\psi_n\rangle = 0$$

$$\left(\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} - \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda}\right)|\psi_n\rangle = (\hat{H} - E_n)\frac{\partial |\psi_n\rangle}{\partial \lambda}$$

Умножая полученное тождество слева на бра-вектор $\langle \psi_n |$ получаем

$$\langle \psi_n | \left(\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} - \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda}\right) |\psi_n\rangle = \underbrace{(\langle \psi_n | \hat{H} - \langle \psi_n | E_n)}_{\langle \psi_n | E_n} \frac{\partial |\psi_n\rangle}{\partial \lambda} = 0.$$

$$\underbrace{\langle \psi_n | \psi_n \rangle}_1 \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \langle \psi_n | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} |\psi_n\rangle = \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{nn}.$$

Замечание: Теорема Гелмана-Фейнмана бывает очень полезна при вычислении средних значений различных операторов. В качестве параметра λ можно выбирать различные *числовые* параметры, включая фундаментальные постоянные: масса, заряд, постоянная Планка, скорость света и т.п. Теорему Гелмана-Фейнмана удобнее применять не проводя обезразмеривания задачи, чтобы располагать большим выбором параметров для дифференцирования. Не следует брать в качестве λ величины, которые в квантовой механике стали операторами: координата, импульс, угол, момент импульса, энергия и т.п.

§ 12 Преобразования матриц

Одну и ту же волновую функцию (вектор состояния) можно раскладывать по различным базисам:

$$|\psi\rangle = \sum_n a_n |\psi_n\rangle = \sum_n a'_n |\psi'_n\rangle.$$

Разные базисы при этом связаны между собой линейным преобразованием:

$$|\psi'_n\rangle = \sum_m |\psi_m\rangle S_{mn}. \quad (12,1)$$

³Имея в виду диагональность энергии, легко убедиться, что (11,8) соответствует операторному соотношению (9,2), задающему производную от оператора по времени через коммутатор.

Матрица преобразования S представляет собой просто коэффициенты разложения векторов штрихованного базиса по векторам нештрихованного.

В операторном виде это преобразование можно записать как

$$|\psi'_n\rangle = \hat{S}|\psi_n\rangle$$

Поскольку в пространстве состояний имеется естественное скалярное произведение, то мы можем выделить среди всевозможных базисов ортонормированные, для которых

$$\langle\psi_n|\psi_m\rangle = \delta_{nm}.$$

Домножив равенство (12,1) слева на $\langle\psi_k|$ выражаем матрицу преобразования через скалярные произведения векторов двух базисов:

$$\langle\psi_k|\psi'_n\rangle = \sum_m \underbrace{\langle\psi_k|\psi_m\rangle}_{\delta_{km}} S_{mn} = S_{kn} \quad (11,18)$$

Также среди всевозможных преобразований базисов выделяются такие, которые переводят ортонормированные базисы снова в ортонормированные, для этого оператор \hat{S} должен удовлетворять следующему условию:

$$\langle\psi'_n|\psi'_m\rangle = \langle\psi_n|\hat{S}^+\hat{S}|\psi_m\rangle = \langle\psi_n|\psi_m\rangle = \delta_{mn}.$$

Поскольку это равенство должно иметь место для всех m, n , то (с учётом обратимости \hat{S})

$$\hat{S}^+ = \hat{S}^{-1}. \quad (12,3)$$

Такие операторы называются *унитарными*.

(*) Замечание: Для унитарности конечномерной матрицы достаточно потребовать $\hat{S}^+\hat{S} = \hat{1}$, или $\hat{S}\hat{S}^+ = \hat{1}$. Для операторов (*бесконечномерных* матриц) нужно, чтобы выполнялись *оба* этих условия, либо одно из условий и обратимость (существование обратного) оператора \hat{S} .

(*) Пример: Пусть $n = 0, 1, 2, \dots$. Рассмотрим *необратимое* преобразование базиса:

$$\hat{S}|\psi_n\rangle = |\psi_{n+1}\rangle, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Тогда

$$\hat{S}^+|\psi_n\rangle = |\psi_{n-1}\rangle, \quad n = 1, 2, \dots, \quad \hat{S}^+|\psi_0\rangle = 0.$$

Одно из двух условий унитарности при этом выполняется

$$\hat{S}^+\hat{S} = \hat{1},$$

однако оператор \hat{S} (как и любой необратимый оператор) унитарным не является:

$$\hat{S}\hat{S}^+ = \hat{1} - |\psi_0\rangle\langle\psi_0| \neq \hat{1}.$$

Запишем матричные элементы оператора \hat{f} в *новом базисе* (в *новом представлении*)

$$f'_{mn} = \langle\psi'_m|\hat{f}|\psi'_n\rangle = \langle\psi_m|\hat{S}^+\hat{f}\hat{S}|\psi_n\rangle = (\hat{S}^+\hat{f}\hat{S})_{mn}.$$

Эти матричные элементы совпадают с матричными элементами оператора \hat{f}' в старом базисе (в старом представлении)⁴:

$$\hat{f}' = \hat{S}^+ \hat{f} \hat{S}. \quad (12,7)$$

Сумму диагональных элементов называют следом и обозначают как $\text{tr } \hat{f}$.

$$\text{tr } \hat{f} = \sum_n f_{nn}. \quad (12,8)$$

При умножении матриц (операторов) под следом сомножители можно циклически переставлять:

$$\text{tr}(\hat{f}\hat{g}\hat{h}) = \sum_{klm} f_{kl}g_{lm}h_{mk} = \text{tr}(\hat{g}\hat{h}\hat{f}) = \text{tr}(\hat{h}\hat{f}\hat{g}). \quad (12,10)$$

Отсюда видим, что след — «хорошая» операция, — он не зависит от представления:

$$\text{tr } \hat{f}' = \text{tr}(\hat{S}^+ \hat{f} \hat{S}) = \text{tr}(\underbrace{\hat{S}\hat{S}^+}_1 \hat{f}) = \text{tr } \hat{f}. \quad (12,11)$$

Унитарный оператор — бесконечномерный аналог поворота, подобно повороту он оставляет инвариантным скалярное произведение векторов и, в частности, скалярный квадрат любого вектора:

$$\langle \psi' | \psi' \rangle = \langle \psi | \underbrace{\hat{S}^+ \hat{S}}_1 | \psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle. \quad (12,12)$$

Любой унитарный оператор может быть представлен как комплексная экспонента от эрмитового оператора

$$\hat{S} = e^{i\hat{R}}. \quad (12,13)$$

$$\hat{S}^+ = e^{-i\hat{R}^+} = e^{-i\hat{R}} = \hat{S}^{-1}.$$

$$\hat{f}' = \hat{S}^+ \hat{f} \hat{S} = \hat{f} + [\hat{f}, i\hat{R}] + \frac{1}{2}[[\hat{f}, i\hat{R}], i\hat{R}] + \dots + \frac{1}{n!} \underbrace{[\dots [\hat{f}, i\hat{R}] \dots i\hat{R}]}_{n \text{ раз}} + \dots \quad (12,14)$$

Это разложение полезно, когда \hat{R} линейно по малому параметру.

Замечание: Для доказательства формулы (12,14) удобно явно выделить тот самый малый параметр и дифференцировать по λ выражение $e^{-i\lambda\hat{R}}\hat{f}e^{i\lambda\hat{R}}$, которое при $\lambda = 0$ даёт \hat{f} , а при $\lambda = 1$ даёт \hat{f}' .

4

$$\hat{f}'\hat{g}' = \hat{S}^+ \hat{f} \underbrace{\hat{S}\hat{S}^+}_1 \hat{g} \hat{S} = \hat{S}^+ \hat{f} \hat{g} \hat{S} = (\hat{f}\hat{g})'.$$

Т.е. операции умножения операторов и перехода к новому представлению можно переставлять. Отсюда легко показать, что

$$[\hat{f}, \hat{g}] = -i\hbar\hat{c} \quad \Leftrightarrow \quad [\hat{f}', \hat{g}'] = -i\hbar\hat{c}'.$$

Таким образом правила коммутации операторов не зависят от представления. Поскольку в классике коммутатору соответствует скобка Пуассона, унитарному преобразованию должно соответствовать преобразование, сохраняющее скобку Пуассона — *каноническое преобразование* координат и импульсов.

§ 13 Гайзенберговское представление операторов

В излагаемой выше (*шрёдингеровской*) формулировке квантовой механики большинство используемых операторов физических величин сами по себе не зависят от времени. Временная эволюция квантовой системы описывается с помощью временной зависимости волновых функций.

Впрочем, в предсказание результатов эксперимента входят не волновые функции сами по себе не и операторы сами по себе а их комбинации (*матричные элементы*) вида

$$f_{\phi\psi} = \langle \phi | \hat{f} | \psi \rangle$$

(см. (11,2)).

В частности средние значения представляются как

$$\bar{f}(t) = \langle \Psi(t) | \hat{f} | \Psi(t) \rangle. \quad (13,1)$$

Мы можем дать квантовой механике другую математическую формулировку, перенеся временную зависимость с волновых функций на операторы. Это представление называется *гайзенберговским*. Оно не используется в ЛЛЗ *явно*, но вводится для дальнейшего использования в релятивистской квантовой теории (ЛЛ4).

(*) Для перехода от шрёдингеровского представления к гайзенберговскому мы введём новый базис в пространстве волновых функций, базисные векторы которого при $t = 0$ совпадают с исходным базисом, а далее будут зависеть от времени в соответствии с уравнениями Шрёдингера (*с данным конкретным гамильтонианом*). После такой замены компоненты волновой функции уже не зависят от времени, поскольку временная зависимость перенесена от компонент в базис.

Введём унитарный *оператор эволюции* (ср. (12,13))

$$\hat{S}_t = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t}, \quad (13,2)$$

где \hat{H} — гамильтониан системы. По определению его собственные функции совпадают с собственными функциями оператора \hat{H} , т.е. со стационарными состояниями $|\psi_n\rangle$, причём

$$\hat{S}_t |\psi_n\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} |\psi_n\rangle. \quad (13,3)$$

Т.е. \hat{S}_t вращает любое стационарное состояние на как раз на такой фазовый множитель, на который оно должно множиться в момент времени t , согласно уравнению Шрёдингера.

Используя разложение произвольной волновой функции по стационарным состояниям получаем (10,3)

$$|\Psi(t)\rangle = \hat{S}_t |\Psi(0)\rangle, \quad (13,4)$$

т.е. оператор эволюции переводит *любую* волновую функцию в момент времени 0 в соответствующую волновую функцию в произвольный момент времени t .⁵

(*) Для проверки мы можем продифференцировать формулу (13,4) по времени:

$$\frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \frac{\partial}{\partial t} \underbrace{e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t}}_{\hat{S}_t} |\Psi(0)\rangle = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \underbrace{e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} |\Psi(0)\rangle}_{|\Psi(t)\rangle} = \frac{1}{i\hbar} \hat{H} |\Psi(t)\rangle.$$

⁵Разумеется при условии, что на временном интервале от 0 до t никто не вмешивался в эволюцию системы, в частности никто не проводил над системой каких-либо измерений.

Мы получили, что для любой начальной волновой функции $|\Psi(0)\rangle$ определённая таким образом волновая функция $|\Psi(t)\rangle$ действительно удовлетворяет уравнению Шрёдингера⁶.

Введём, согласно (12,7), зависящий от времени оператор в новом (зависящем от времени) базисе

$$\hat{f}(t) = \hat{S}_t^{-1} \hat{f} \hat{S}_t, \quad (13,5)$$

из (13,1) будем иметь

$$\bar{f}(t) = \langle \Psi(t) | \hat{f} | \Psi(t) \rangle = \underbrace{\langle \Psi(0) | \hat{S}_t^{-1}}_{\langle \Psi(t) |} \hat{f} \underbrace{\hat{S}_t | \Psi(0) \rangle}_{| \Psi(t) \rangle} = \langle \Psi(0) | \hat{f}(t) | \Psi(0) \rangle, \quad (13,6)$$

таким образом мы перенесли временную зависимость с волновой функции на оператор, не изменив при этом среднего значения.

Очевидно, что матричные элементы оператора $\hat{f}(t)$ в отношении не зависящих от времени стационарных состояний совпадают с матричными элементами $f_{nm}(t)$ исходного оператора \hat{f} в отношении зависящих от времени стационарных состояний (11,3).

Продифференцировав (13,5) по времени (предполагая, что сами \hat{H} и \hat{f} от времени не зависят) получаем уравнение

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{f}(t) = \frac{i}{\hbar} (\hat{H} \hat{f}(t) - \hat{f}(t) \hat{H}) = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{f}(t)]. \quad (13,7)$$

Это выражение по форме аналогично уравнению (9,2). С учётом того, что (9,2) давало определение оператора \hat{f} мы получили, что полная производная от оператора по времени в гайзенберговском представлении совпадает с обычной производной от оператора в по времени.

§ 14 Матрица плотности*

Об этом не написано в самой книге ЛЛЗ, но матрица плотности была введена в 1927 году Л.Д. Ландау и И. фон Нейманом.

Как упоминалось в § 1 описание системы с помощью волновой функции в квантовой механике является наиболее полным. Описание с помощью матрицы плотности становится необходимым, если мы не знаем какой из волновых функций описывается система (но знаем вероятности разных волновых функций), или если волновая функция определена для большей системы, в которую рассматриваемая система входит как подсистема.

Пусть $\Psi(q, x)$ — волновая функция такой большой системы, где x — совокупность координат рассматриваемой подсистемы, а q — совокупность всех остальных координат большой системы (координаты окружения). В случае общего положения $\Psi(q, x)$ не может быть представлена как произведение функций подсистем, т.е. $\Psi(q, x) \neq \psi_1(q)\psi_2(x)$.⁷

⁶Если представить себе волновую функцию $|\Psi\rangle$ как столбец, а операторы, как квадратные матрицы, уравнение Шрёдингера $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = \hat{H} |\Psi\rangle$ — это матричная запись системы линейных дифференциальных уравнений первого порядка с постоянными коэффициентами, задаваемыми матрицей \hat{H} . Запись волновой функции через оператор эволюции полностью аналогична записи решения системы через матричную экспоненту.

⁷Чтобы такая факторизация состояния имела место при всех значениях времени надо 1) приготовить начальной состояние в виде произведения, 2) обеспечить отсутствие взаимодействия между подсистемами.

Пусть f — некоторая физическая величина, относящаяся к нашей подсистеме. Её оператор действует только на координаты x , но не на q , т.е. $[\hat{f}, \hat{q}_i] = 0$ для всех координат из набора q .

Среднее значение наблюдаемой в данном состоянии

$$\bar{f} = \int \int \Psi^*(q, x) \hat{f} \Psi(q, x) dq dx = \langle \Psi | \hat{f} | \Psi \rangle. \quad (14,1)$$

Введём функцию $\rho(x, x')$ — *матрицу плотности*, определяемую соотношением

$$\rho(x, x') = \int \Psi(q, x) \Psi^*(q, x') dq, \quad (14,2)$$

где интегрирование проходит только по координатам q .

(*) Нормированная волновая функция и для определяется с точностью до фазового множителя. При вычислении матрицы плотности этот фазовый множитель для Ψ и Ψ^* взаимно сокращается.

Из определения (14,2) следует эрмитовость:

$$\rho^*(x, x') = \rho(x', x). \quad (14,3)$$

$|\Psi(q, x)|^2$ задаёт совместное распределение вероятностей по всем координатам системы. Если проинтегрировать по координатам окружения, то получится распределение вероятностей по координатам x . Это распределение задают диагональные элементы матрицы плотности:

$$\rho(x, x) = \int |\Psi(q, x)|^2 dq.$$

С помощью матрицы плотности среднее значение наблюдаемой f задаётся выражением

$$\bar{f} = \int [\hat{f} \rho(x, x')]_{x'=x} dx. \quad (14,4)$$

Здесь оператор \hat{f} действует только на x , но не на x' . После того, как вычислено выражение $\hat{f} \rho(x, x')$ надо приравнять $x' = x$.

(*) Если внимательно посмотреть на выражение (14,1), то мы увидим, что, поскольку оператор \hat{f} действует только на x его хочется вытащить из под интеграла по q . Введя матрицу плотности мы это и сделали.

Частный случай, когда подсистема совпадает с большой системой и окружение пусто (координаты q отсутствуют) даёт

$$\rho(x, x') = \Psi(x) \Psi^*(x'),$$

такое состояние называется *чистым*.

Обратимся снова к дираковским обозначениям. Для столбцов и строк (бра- и кет- векторов) компоненты задаются функциями от одного набора переменных, тогда как для матриц (операторов) — от двух наборов.

Если вспомнить, что $\Psi(x)$ — это компоненты матрицы-столбца $|\Psi\rangle$, а $\Psi^*(x)$ — компоненты матрицы-строки $\langle\Psi|$, то становится ясно, что матрица плотности чистого состояния — это компоненты оператора

$$\hat{\rho} = |\Psi\rangle\langle\Psi|.$$

Этот оператор — проектор на 1-мерное подпространство векторов, параллельных вектору $|\Psi\rangle$:

$$\underbrace{|\Psi\rangle\langle\Psi|}_{\hat{\rho}}|\Phi\rangle = |\Psi\rangle \underbrace{\langle\Psi|\Phi\rangle}_{\text{число}}.$$

Для чистого состояния квадрат оператора плотности совпадает с ним самим:

$$\hat{\rho}^2 = |\Psi\rangle \underbrace{\langle\Psi|\Psi\rangle}_1 \langle\Psi| = |\Psi\rangle\langle\Psi| = \hat{\rho}.$$

Легко видеть, что условие $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$ является необходимым и достаточным для оператора плотности чистого состояния (при условии, что известно, что $\hat{\rho}$ — матрица плотности хоть какого-то состояния, если вы в этом не уверены, то проверьте дополнительные условия $\text{tr } \hat{\rho} = 1$ и $\hat{\rho}^+ = \hat{\rho}$).

Может быть полезно различать *оператор плотности* $\hat{\rho}$, и *матрицу плотности* $\rho(x, x')$ — его компоненты в конкретном базисе.

Если мы запишем волновую функцию $\Psi(q, x)$ как набор волновых функций (матриц-столбцов) для подсистемы, зависящий от параметра q , т.е. $|\psi(q)\rangle$, то матрица плотности для подсистемы задаётся оператором

$$\hat{\rho} = \int |\psi(q)\rangle\langle\psi(q)| dq = \text{tr}_q |\Psi\rangle\langle\Psi|.$$

Здесь по аналогии обычными матрицами мы ввели для операторов след — интеграл (вместо суммы) по приравненным индексам (переменным). В данном случае мы записали tr_q в знак того, что интегрирование идёт только по переменным q , но не по x (такой след называют *частичным*).

Формулу (14,4) для среднего от наблюдаемой удобно записать через *след* произведения операторов:

$$\bar{f} = \text{tr}(\hat{f}\hat{\rho}).$$

(*) Очень полезно следующее тождество:

$$\text{tr } |\Psi\rangle\langle\Phi| = \langle\Phi|\Psi\rangle.$$

Если мы знаем, что система с вероятностями p_k находится в состояниях $|\Psi_k\rangle$, то матрица плотности задаётся как (на самом деле это — общий случай!)

$$\hat{\rho} = \sum_k p_k |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|.$$

Для такого состояния

$$\bar{f} = \text{tr}(\hat{f}\hat{\rho}) = \sum_k p_k \langle\Psi_k|\hat{f}|\Psi_k\rangle,$$

т.е. среднее по матрице плотности совпадает со средним взвешенным от средних по волновым функциям Ψ_k .

Если перейти к другому базису в пространстве волновых функций, то компоненты волновых функций в новом базисе могут нумероваться уже не значениями координат x , а собственными числами какого-либо иного полного набора одновременно измеримых наблюдаемых. Всегда при этом аргументы матрицы плотности (или компонент любого другого оператора) будут задаваться двойным набором аргументов волновой функции.

В частности аргумент волновой функции может оказаться дискретным, тогда дискретны и аргументы матрицы плотности, а произведения операторов и их след можно понимать в стандартном матричном смысле.

Для чистого состояния мы всегда можем подобрать полный набор наблюдаемых (эрмитовых операторов), для которых значение в данном состоянии однозначно определено (состояние является собственным). Для состояния, задаваемого матрицей плотности, но не соответствующих каким-либо волновым функциям (их называют *смешанными*) такой полный набор наблюдаемых не существует.

В случае произвольного взаимодействия подсистемы с окружением мы не можем описать временную эволюцию матрицы плотности подсистемы, не обращаясь к состоянию большой системы Ψ и её гамильтониану. Мы можем описать временную эволюцию лишь для замкнутой подсистемы.

Для чистого состояния получаем

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle\langle\Psi| = i\hbar \frac{\partial|\Psi\rangle}{\partial t} \langle\Psi| + i\hbar |\Psi\rangle \frac{\partial\langle\Psi|}{\partial t} = \hat{H}|\Psi\rangle\langle\Psi| - |\Psi\rangle\langle\Psi|\hat{H} = [\hat{H}, \hat{\rho}].$$

Таким образом,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} = [\hat{H}, \hat{\rho}].$$

Это уравнение имеет место для произвольной матрицы плотности *замкнутой системы*.

Уравнение по форме совпадает с уравнением для эволюции оператора в представлении Гейзенберга, но с противоположным знаком.

В базисе собственных состояний компоненты матрицы плотности зависят от времени следующим образом:

$$\rho(n, m; t) = \rho(n, m; 0) e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_n)t}.$$

Как и для волновых функций, для матрицы (оператора) плотности мы можем использовать шрёдингеровское представление (временная эволюция описывается как эволюция состояний), либо гейзенберговское представление (временная эволюция описывается как эволюция наблюдаемых, а состояния, т.е. матрицы плотности, операторы плотности и волновые функции, от времени не зависят). Операторы в гейзенберговском представлении эволюционируют в соответствии с § 13 вне зависимости от того, описываем ли мы состояния волновыми функциями, или матрицами плотности.

Дадим необходимый и достаточный набор условий, которым должен удовлетворять оператор, чтобы быть оператором плотности какой-либо системы:

- $\hat{\rho} = \hat{\rho}^+$ — эрмитовость,
- $\text{tr } \hat{\rho} = 1$ — нормированность,
- $\forall |\Psi\rangle : \langle\Psi|\hat{\rho}|\Psi\rangle \geq 0$ — положительная определённость.

Эрмитовость всякой матрицы (оператора) плотности очевидна по построению. Поясним физический смысл и покажем необходимость последних условий.

$\text{tr } \hat{\rho}$ — суммарная вероятность обнаружить систему при всех значениях координат x (или при всех значениях каких-либо (определяемых базисом) аргументов волновой функции). Так что условие нормировки матрицы плотности аналогично условию нормировки волновой функции $\langle\Psi|\Psi\rangle = 1$.

Для нормированной волновой функции $\langle \Psi | \hat{\rho} | \Psi \rangle = \text{tr}(\hat{\rho} | \Psi \rangle \langle \Psi |)$ — вероятность того, что система, находящаяся в состоянии $\hat{\rho}$ будет найдена в состоянии $|\Psi\rangle$. Такая вероятность обязана быть положительной.

Из положительной определённости следует ряд следствий, известных из линейной алгебры:

$$\rho(x, x) \geq 0, \quad \rho(x, x)\rho(y, y) \geq |\rho(x, y)|^2.$$

§ 15 Импульс

Данный параграф в ЛЛЗ содержит большое количество разнородного нового материала, поэтому здесь материал разбит на более мелкие подразделы.

Оператор импульса

Явный вид оператора импульса, или какое-либо положение, из которого этот явный вид будет получен нам там или иначе придётся постулировать.

Например, мы знаем (благодаря догадке де Бройля), что для волновой функции одной частицы, заданной волной де Бройля

$$\psi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}) = \text{const} \cdot e^{i\frac{\mathbf{p}_0 \mathbf{r}}{\hbar}} \quad (15,5)$$

значение импульса определено и равно \mathbf{p}_0 .

Поскольку все три компоненты импульса оказались определены одновременно, соответствующие операторы попарно коммутируют:

$$[\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0. \quad (15,3)$$

Таким образом мы знаем для операторов проекции импульса $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$ набор общих собственных функций $\psi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r})$ и соответствующие собственные числа p_{0x}, p_{0y}, p_{0z} .

Собственные функции $\psi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r})$ образуют полный базис (переход к такому базису описывается преобразованием Фурье), так что по ним можно разложить любую волновую функцию одной частицы $\Psi(\mathbf{r})$ и определить как на неё действуют операторы проекций импульса.

Мы можем ввести векторный оператор

$$\hat{\mathbf{p}} = (\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z).$$

Теперь уравнение на собственные функции и собственные числа можно записать так:

$$\hat{\mathbf{p}}\psi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}) = \mathbf{p}_0\psi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}). \quad (15,4)$$

Зная как дифференцируется экспонента подходящий оператор можно легко подобрать:

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla \quad \Leftrightarrow \quad \hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}. \quad (15,2)$$

Для системы из нескольких частиц суммарный импульс определяется как сумма импульсов отдельных частиц.

$$\hat{\mathbf{P}} = \sum_a \hat{\mathbf{p}}_a = -i\hbar \sum_a \nabla_a.$$

Здесь a — номер частицы.

(!!!) Волновая функция системы из n частиц в координатном представлении записывается как функция от n радиус-векторов \mathbf{r}_a . Для частицы номер a оператор импульса $\hat{\mathbf{p}}_a = -i\hbar\nabla_a = (-i\hbar\frac{\partial}{\partial x_a}, -i\hbar\frac{\partial}{\partial y_a}, -i\hbar\frac{\partial}{\partial z_a})$ включает дифференцирование только по компонентам радиус-вектора соответствующей частицы $\mathbf{r}_a = (x_a, y_a, z_a)$.

Операторы проекций импульса эрмитовы, *если правильно их определить*. Например, импульс для частицы на прямой эрмитов, на полупрямой — нет. Для частицы на прямой спектр оператора импульса непрерывный и простирается от $-\infty$ до $+\infty$.

(*) Часто рассматривают частицу на отрезке с периодическими граничными условиями. Для отрезка длины a спектр оператора импульса дискретен и состоит из точек кратных $\frac{2\pi\hbar}{a}$.

Импульс и сдвиг*

Мы знаем, что в теоретической механике сохранение импульса связано с симметрией системы относительно сдвигов в пространстве, поэтому рассмотрим преобразование пространственного сдвига (*трансляции*) для квантовой системы.

Сдвигать надо всю систему целиком, т.е. *каждую* частицу надо сдвинуть на один и тот же вектор смещения $\delta\mathbf{r}$. В результате волновая функция $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$ переходит в функцию в сдвинутых точках $\psi(\mathbf{r}_1 + \delta\mathbf{r}, \mathbf{r}_2 + \delta\mathbf{r}, \dots)$.

Если написать $\psi(\mathbf{r}_1 + \delta\mathbf{r}, \mathbf{r}_2 + \delta\mathbf{r}, \dots)$ с точностью до линейного члена по $\delta\mathbf{r}$, то получится

$$\psi(\mathbf{r}_1 + \delta\mathbf{r}, \mathbf{r}_2 + \delta\mathbf{r}, \dots) \approx \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) + \delta\mathbf{r} \sum_a \nabla_a \psi = \left(1 + \delta\mathbf{r} \sum_a \nabla_a\right) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots).$$

Оператор $(1 + \delta\mathbf{r} \sum_a \nabla_a)$ — оператор бесконечно малого переноса.

Если степенной ряд по $\delta\mathbf{r}$ не обрывать, то получим

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}_1 + \delta\mathbf{r}, \mathbf{r}_2 + \delta\mathbf{r}, \dots) &= \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) + \delta\mathbf{r} \sum_a \nabla_a \psi + \frac{1}{2!} \left(\delta\mathbf{r} \sum_a \nabla_a \right)^2 \psi + \dots = \\ &= \left[1 + \left(\delta\mathbf{r} \sum_a \nabla_a \right) + \frac{1}{2!} \left(\delta\mathbf{r} \sum_a \nabla_a \right)^2 + \dots \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = \\ &= \exp \left(\delta\mathbf{r} \sum_a \nabla_a \right) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots). \end{aligned}$$

Оператор

$$\hat{T}_{\delta\mathbf{r}} = \exp \left(\delta\mathbf{r} \sum_a \nabla_a \right) \quad (15,13')$$

— оператор конечного смещения.

В операторе $(1 + \delta\mathbf{r} \sum_a \nabla_a)$ легко узнать первые два члена ряда для экспоненты $\exp(\delta\mathbf{r} \sum_a \nabla_a)$.

Понятно, что оператор конечного смещения задаёт более точное выражение для сдвига, однако, для анализа симметрии нам достаточно бесконечно малого переноса.

Временная эволюция волновой функции задаётся оператором Гамильтона. Симметрия квантовой системы относительно сдвига означает, что если сдвинуть начальное состояние системы, то она будет эволюционировать на новом месте также, как она эволюционировала бы на старом. Т.е. если в начальный момент времени t

$$\psi_2(t) = \hat{O}\psi_1(t),$$

То в момент времени $t + \delta t$ из уравнения Шрёдингера $\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\hat{H}}{i\hbar}\psi$ имеем

$$\begin{aligned}\psi_1(t + \delta t) &= \psi_1(t) + \frac{\hat{H}}{i\hbar}\psi_1(t) = (1 + \frac{\hat{H}}{i\hbar})\psi_1(t), \\ \psi_2(t + \delta t) &= \psi_2(t) + \frac{\hat{H}}{i\hbar}\psi_2(t) = (1 + \frac{\hat{H}}{i\hbar})\psi_2(t).\end{aligned}$$

Причём

$$\begin{aligned}\psi_2(t + \delta t) &= \hat{O}\psi_1(t + \delta t). \\ \underbrace{(1 + \frac{\hat{H}}{i\hbar})\hat{O}\psi_1(t)}_{\psi_2(t+\delta t)} &= \underbrace{\hat{O}(1 + \frac{\hat{H}}{i\hbar})\psi_1(t)}_{\hat{O}\psi_1(t+\delta t)}.\end{aligned}$$

Т.е. если передвинуть (оператором \hat{O}), а потом дать проэволюционировать на протяжении времени δt , или сперва дать проэволюционировать, а потом передвинуть, результат получится тот же самый. Причём этот факт не зависит от начального состояния, а значит мы можем записать операторное тождество:

$$(1 + \frac{\hat{H}}{i\hbar})\hat{O} = \hat{O}(1 + \frac{\hat{H}}{i\hbar}), \quad \Leftrightarrow \quad \hat{O}\hat{H} - \hat{H}\hat{O} = 0.$$

В последнем тождестве качестве оператора \hat{O} можно брать оператор конечного или бесконечно малого сдвига, но, поскольку смещение δr произвольно, вместо этого можно взять оператор $\sum_a \nabla_a$ «производящий» рассматриваемые преобразования.

Получаем условие

$$\left(\sum_a \nabla_a\right) \hat{H} - \hat{H} \left(\sum_a \nabla_a\right) = 0. \quad (15,1)$$

Как мы знаем из § 7, коммутативность оператора с гамильтонианом означает сохранение соответствующей этому оператору физической величины. Мы знаем из теоретической механики, что из симметрии гамильтониана относительно сдвигов следует сохранение импульса, отсюда можно *угадать* (из принципа соответствия), что рассматриваемый оператор должен выражаться через импульс системы. Поскольку импульс системы — сумма импульсов отдельных частиц, и наш оператор $(\sum_a \nabla_a)$ — сумма операторов, действующих на координаты отдельных частиц, он должен совпадать с импульсом системы с точностью до некоторого множителя.

Коэффициент пропорциональности определяется с помощью перехода к классической механики, и равен $(-i\hbar)$. Например, если $\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}$, то тождество $\frac{d\hat{\mathbf{r}}}{dt} = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{\mathbf{r}}] = \frac{\hat{\mathbf{p}}}{m}$ выполняется, если взять

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla \quad \Leftrightarrow \quad \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}. \quad (15,2)$$

(*) Можно проверить соответствие взяв предельное выражение (6,1) для волновой функции $\Psi = a e^{iS/\hbar}$:

$$\hat{\mathbf{p}}\Psi = -i\hbar \frac{i}{\hbar} \Psi \nabla S = \Psi \nabla S.$$

В классической теоретической механике градиент от действия — импульс (см. ЛЛ1, § 43).

Теперь мы можем переписать оператор конечного смещения (15,13')

$$T_{\mathbf{a}} = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{a} \hat{\mathbf{P}}\right), \quad (15,13)$$

здесь \mathbf{a} вектор смещения, а $\hat{\mathbf{P}}$ — оператор суммарного импульса системы. Если вместо суммарного импульса системы взять импульс отдельной частицы, то и смещаться будет не система в целом, а выбранная частица.

Импульсное представление

Собственные функции оператора импульса (15,5) образуют полный базис, мы можем разложить по этому базису произвольную волновую функцию $\Psi(\mathbf{r})$ и взять коэффициенты разложения в качестве нового представления волновой функции.

Вариант 1*

В соответствии со стандартным правилом нормировки волновых функций непрерывного спектра (5,4)

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

где $\delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) = \delta(p'_x - p_x) \cdot \delta(p'_y - p_y) \cdot \delta(p'_z - p_z)$.

С помощью формулы

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\alpha\xi} d\xi = \delta(\alpha). \quad (15,7)$$

получаем нормированные волновые функции:

$$\underbrace{\langle \mathbf{r} |}_{\langle \psi_{\mathbf{r}} |} \underbrace{| \mathbf{p} \rangle}_{| \psi_{\mathbf{p}} \rangle} = \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}}{(2\pi\hbar)^{3/2}}.$$

Компоненты волновой функции $\tilde{\psi}(\mathbf{p})$ в новом базисе задаются как скалярные произведения вектора $|\psi\rangle$ на базисные векторы $|\psi_{\mathbf{p}}\rangle$:

$$\tilde{\psi}(\mathbf{p}) = \underbrace{\langle \mathbf{p} |}_{\langle \psi_{\mathbf{p}} |} |\psi\rangle = \langle \mathbf{p} | \underbrace{\left(\int_{\mathbb{R}^3} |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| d^3\mathbf{r} \right)}_{\mathbf{1}} |\psi\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \underbrace{\langle \mathbf{p} | \mathbf{r} \rangle}_{\psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r})} \underbrace{\langle \mathbf{r} | \psi \rangle}_{\psi(\mathbf{r})} d^3\mathbf{r} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{\mathbb{R}^3} e^{-i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar} \psi(\mathbf{r}) \underbrace{d^3\mathbf{r}}_{dx dy dz}.$$

В функции $\tilde{\psi}(\mathbf{p}) = \langle \mathbf{p} | \psi \rangle$ легко узнать преобразование Фурье исходной функции $\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi \rangle$.

Скалярное произведение в при такой нормировке имеет вид

$$\langle \psi_2 | \psi_1 \rangle = \int \psi_2^*(\mathbf{r}) \psi_1(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \int \tilde{\psi}_2^*(\mathbf{p}) \tilde{\psi}_1(\mathbf{p}) d^3\mathbf{p}.$$

Такой вариант импульсного представления (часто полагая $\hbar = 1$) предпочитают математики.

Вариант 2

Физики (и, в частности, ЛЛЗ) часто предпочитают другой вариант импульсного представления, которому соответствует другая нормировка собственных функций оператора импульса:

$$\langle \psi_{\mathbf{p}'} | \psi_{\mathbf{p}} \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \psi_{\mathbf{p}'}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \delta\left(\frac{\mathbf{p}' - \mathbf{p}}{2\pi\hbar}\right) = (2\pi\hbar)^3 \delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}), \quad (15,6)$$

При этом нормировочный коэффициент в формуле (15,5) обращается в единицу:

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}. \quad (15,8)$$

Физически это нормировка на одну частицу в единице объёма.

Чтобы получать правильные значения для вероятностей, скалярных произведений и матричных элементов, вычисляемых в импульсном представлении нам надо ввести *меру* в пространстве импульсов: всюду, где нужен элемент объёма в пространстве импульсов вместо $d^3\mathbf{p} = dp_x dp_y dp_z$ писать

$$\frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{dp_x dp_y dp_z}{(2\pi\hbar)^3} \quad \text{—} \quad \text{объём в пространстве импульсов.}$$

Переход от импульсного представления к координатному использует интегрирование по такой мере:

$$\psi(\mathbf{r}) = \int a(\mathbf{p}) \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (15,9)$$

Переход в обратную сторону, от координатного представления к импульсному включает интегрирование по координатам, которое проводится обычным образом:

$$a(\mathbf{p}) = \int \psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (15,10)$$

Функция $a(\mathbf{p})$ — волновая функция в импульсном пространстве. При такой нормировке выражение

$$|a(\mathbf{p})|^2 \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}$$

задаёт вероятность обнаружить частицу с импульсом в интервале значений $d^3\mathbf{p}$, около точки \mathbf{p} . Нам опять потребовалась мера в импульсном пространстве!

Скалярное произведение в при такой нормировке имеет вид

$$\langle \psi_2 | \psi_1 \rangle = \int \psi_2^*(\mathbf{r}) \psi_1(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \int a_2^*(\mathbf{p}) a_1(\mathbf{p}) d^3 \frac{\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Операторы в импульсном представлении

В координатном представлении операторы координаты действуют на волновую функцию умножая её на значение координаты, а операторы импульса оказываются дифференциальными операторами:

$$\hat{x}\psi(x, y, z) = x\psi(x, y, z), \quad \hat{p}_x\psi(x, y, z) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\psi(x, y, z).$$

В импульсном представлении, т.е. после преобразования Фурье, операторы действуют иначе. Мы можем найти их действие в импульсном представлении зная как они ведут себя в координатном и правила перехода:

$$\psi(\mathbf{r}) = \int a(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar} \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}, \quad \hat{A}\psi(\mathbf{r}) = \int (\hat{A}a(\mathbf{p})) e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar} \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3},$$

Действуя на это равенство оператором \hat{p}_x получаем, что теперь он действует так, как раньше действовал оператор координаты — простым умножением

$$\begin{aligned} \hat{p}_x\psi(\mathbf{r}) &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \int a(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar} \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} = -i\hbar \int a(\mathbf{p}) \underbrace{\frac{\partial}{\partial x} e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}}_{\frac{ip_x}{\hbar} e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}} \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} = \\ &= \int \underbrace{p_x a(\mathbf{p})}_{\hat{p}_x a(\mathbf{p})} e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar} \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \Rightarrow \hat{p}_x a(\mathbf{p}) = p_x a(\mathbf{p}). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{x}\psi(\mathbf{r}) &= \int a(\mathbf{p}) \underbrace{x e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}}_{-i\hbar \frac{\partial}{\partial p_x} e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}} \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} = \int \left[\underbrace{-i\hbar \frac{\partial}{\partial p_x} (a(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar})}_{\text{даёт 0 при интегрировании}} + \underbrace{i\hbar \frac{\partial a(\mathbf{p})}{\partial p_x} e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}}_{\hat{x} a(\mathbf{p})} \right] \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \\ \hat{x} a(\mathbf{p}) &= i\hbar \frac{\partial}{\partial p_x} a(\mathbf{p}). \end{aligned}$$

Для других компонент импульса получаем аналогичные выражения, которые можно объединить общей формулой

$$\hat{\mathbf{r}} = i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}. \quad (15,12)$$

Данная формула не зависит от того, какой вариант импульсного представления (какой вариант нормировки собственных функций оператора импульса) мы используем.

§ 16 Соотношения неопределённости

На основе § 15 выведем коммутационные соотношения (правила коммутации/перестановки) между координатами и импульсами. В координатном представлении разные компоненты импульса действуют на разные координаты, поэтому они переставночны друг с другом и с «чужими» координатами, например

$$[\hat{p}_x, \hat{y}] = [\hat{p}_x, \hat{z}] = 0. \quad (16,1)$$

Рассмотрим как коммутатор координаты и одноимённого импульса действует на волновую функцию:

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

Т.е. действие оператора $[\hat{p}_x, \hat{x}]$ сводится к умножению на $(-i\hbar)$. Аналогично для других коммутаторов координаты с одноимённым импульсом.

$$[\hat{p}_x, \hat{x}] = [\hat{p}_y, \hat{y}] = [\hat{p}_z, \hat{z}] = -i\hbar. \quad (16,2)$$

Вместе (16,1) и (16,2) можно записать так:

$$[\hat{p}_i, \hat{x}_k] = -i\hbar \delta_{ik}. \quad (16,3)$$

(!!!) Часто студенты допускают следующую стандартную ошибку:

$$[\hat{p}_x, \hat{x}] = \hat{p}_x \hat{x} - \hat{x} \hat{p}_x = -i\hbar \underbrace{\frac{\partial}{\partial x} x}_1 + i\hbar x \underbrace{\frac{\partial}{\partial x}}_{\text{лишний член}} = -i\hbar + \underbrace{i\hbar x \frac{\partial}{\partial x}}_{\text{лишний член}}.$$

(*) Коммутатор не зависит от того, в каком базисе вы его считаете. Например, вычислим в импульсном представлении коммутатор координаты $\hat{x} = i\hbar \frac{\partial}{\partial p_x}$ и импульса $\hat{p}_x = p_x$:

$$[\hat{p}_x, \hat{x}]\psi = \hat{p}_x \hat{x} \psi - \hat{x} \hat{p}_x \psi = p_x \left(i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial p_x} \right) - i\hbar \frac{\partial}{\partial p_x} (p_x \psi) = -i\hbar \psi. \quad (16,2')$$

Следует различать волновую функцию, заданную как функцию координат и оператор, заданный как функция координат. В координатном представлении

$$f(\hat{\mathbf{r}})\psi(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}).$$

Чтобы продифференцировать волновую функцию на неё можно подействовать оператором импульса, а чтобы продифференцировать оператор, заданный как функция координат от него надо взять коммутатор с оператором импульса:

$$[\hat{\mathbf{p}}, f(\hat{\mathbf{r}})] = -i\hbar \left(\nabla f(\hat{\mathbf{r}}) \right). \quad (16,4)$$

Выражение ∇f заключено в скобки, чтобы подчеркнуть, что ∇ действует на функцию f , но не действует на волновую функцию, на которую может действовать оператор $[\hat{\mathbf{p}}, f(\hat{\mathbf{r}})]$.

(16,4) обобщает (16,3) и выводится аналогично:

$$[\hat{\mathbf{p}}, f(\hat{\mathbf{r}})]\psi = \hat{\mathbf{p}} f(\hat{\mathbf{r}})\psi - f(\hat{\mathbf{r}})\hat{\mathbf{p}}\psi = -i\hbar \left(\nabla(f\psi) - f\nabla\psi \right) = -i\hbar \psi \nabla f.$$

Аналогично (16,4), но используя импульсное представление можно вывести (ср. также (16,2'))

$$[f(\hat{\mathbf{p}}), \hat{\mathbf{r}}] = -i\hbar \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}}. \quad (16,5)$$

С точностью до множителя \hbar импульс — волновое вектор. Из теории преобразования Фурье мы знаем, что если функция (волновой пакет) $\psi(x)$ имеет характерную ширину δx , то для преобразования Фурье $F\psi(k_x)$ характерная ширина $\Delta k_x \gtrsim \frac{1}{\delta x}$. Вместо волнового числа можно использовать $p_x = \hbar k_x$. Тогда

$$\Delta p_x \Delta x \gtrsim \hbar, \quad \Delta p_y \Delta y \gtrsim \hbar, \quad \Delta p_z \Delta z \gtrsim \hbar. \quad (16,6)$$

Эти соотношения неопределённости были установлены Гайзенбергом в 1927 г.

(*) Конкретный смысл выражения «характерная ширина» для волнового пакета может быть разным для разных задач. Например, это может быть расстояние между нулями волновой функции, ближайшими к главному максимуму. Ниже в качестве «характерной ширины» используется среднеквадратичное отклонение. Такой взгляд является наиболее употребимым, но не единственным.

Получим соотношения неопределённости для произвольной пары наблюдаемых \hat{f} и \hat{g} . Пусть

$$[\hat{f}, \hat{g}] = -i\hbar \hat{c}. \quad (16,9)$$

Оператор \hat{c} эрмитов:

$$\hat{c}^+ = \left(\frac{i}{\hbar} (\hat{f}\hat{g} - \hat{g}\hat{f}) \right)^+ = \frac{-i}{\hbar} (\underbrace{\hat{g}^+ \hat{f}^+}_{(\hat{f}\hat{g})^+} - \hat{f}^+ \hat{g}^+) = \frac{-i}{\hbar} (\hat{g}\hat{f} - \hat{f}\hat{g}) = \hat{c}.$$

Пусть

$$\delta f = \sqrt{\langle (\hat{f} - \langle \hat{f} \rangle)^2 \rangle}, \quad \delta g = \sqrt{\langle (\hat{g} - \langle \hat{g} \rangle)^2 \rangle}.$$

Без потери общности, рассмотрим некоторое состояние ψ и зависящие от этого состояния операторы $\hat{f}_0 = \hat{f} - \langle \psi | \hat{f} | \psi \rangle$ и $\hat{g}_0 = \hat{g} - \langle \psi | \hat{g} | \psi \rangle$. Очевидно, что $\delta f = \sqrt{\langle \hat{f}_0^2 \rangle}$, $\delta g = \sqrt{\langle \hat{g}_0^2 \rangle}$.

Пусть

$$|\phi\rangle = (\alpha \hat{f}_0 + i\hat{g}_0)|\psi\rangle, \quad \alpha \in \mathbb{R}.$$

$$0 \leq \langle \phi | \phi \rangle = \langle \psi | (\alpha \hat{f}_0 - i\hat{g}_0)(\alpha \hat{f}_0 + i\hat{g}_0) | \psi \rangle = \langle \psi | \alpha^2 \hat{f}_0^2 + \underbrace{i[\hat{f}_0, \hat{g}_0]}_{\hbar \hat{c}} \alpha + \hat{g}_0^2 | \psi \rangle.$$

Получаем неравенство, которое должно выполняться при любом значении вещественного параметра α :

$$\alpha^2 (\delta f)^2 + \alpha \hbar \langle \hat{c} \rangle + (\delta g)^2 \geq 0.$$

Для того, чтобы неравенство выполнялось при любых α необходимо, чтобы квадратный трёхчлен в его левой части не имел несовпадающих вещественных корней, т.е. дискриминант должен быть неположительным:

$$\hbar^2 \langle \hat{c} \rangle^2 - 4(\delta f)^2 (\delta g)^2 \leq 0.$$

Окончательно получаем

$$\delta f \cdot \delta g \geq \frac{\hbar}{2} \langle \hat{c} \rangle. \quad (16,7')$$

(*) Это неравенство обращается в равенство, если дискриминант равен нулю, т.е. если при некотором значении α $\langle \phi | \phi \rangle = 0$. Это имеет место тогда, и только тогда, когда

$$(\alpha \hat{f}_0 + i\hat{g}_0)|\psi\rangle = 0, \quad \Leftrightarrow \quad (\alpha \hat{f} + i\hat{g})|\psi\rangle = z|\psi\rangle, \quad z = \alpha \langle \hat{f} \rangle + i\langle \hat{g} \rangle \in \mathbb{C}.$$

Если $\hat{f} = \hat{x}$, $\hat{g} = \hat{p}_x$, то получаем

$$\delta x \cdot \delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (16,7)$$

Это неравенство обращается в равенство при выполнении условия

$$(\alpha \hat{x} + i\hat{p})|\psi\rangle = (\alpha x_0 + ip_0)|\psi\rangle \quad \Leftrightarrow \quad \alpha x \psi + \hbar \frac{\partial \psi}{\partial x} = (\alpha x_0 + ip_0)\psi.$$

Нормированное на 1 решение этого дифференциального уравнения (*когерентное состояние*) имеет вид

$$\psi(x) = \frac{1}{(2\pi)^{1/4} \sqrt{\delta x}} \exp \left(\frac{i}{\hbar} p_0 x - \frac{(x - x_0)^2}{4(\delta x)^2} \right), \quad (16,8)$$

где $p_0, x_0, \delta x$ — постоянные. Распределение вероятностей координаты для такой волновой функции имеет гауссовский

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

Это же когерентное состояние в импульсном представлении можно получить с помощью преобразования Фурье, либо решив исходное уравнение в импульсном представлении:

$$(\alpha \hat{x} + i\hat{p})|\psi\rangle = (\alpha x_0 + ip_0)|\psi\rangle \Leftrightarrow \alpha i\hbar \frac{\partial a(p_x)}{\partial p_x} + ip_x a(p_x) = (\alpha x_0 + ip_0)a(p_x).$$

$$a(p_x) = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{i}{\hbar}x_0 p_x - \frac{(\delta x)^2(p_x - p_0)^2}{\hbar^2}\right).$$

Мы видим, что распределение по импульсам $|a(p_x)|^2$ также оказалось гауссовым.

Вернёмся к уравнению (16,9) и запишем его для случая, когда один из операторов — гамильтониан $\hat{f} = \hat{H}$, а другой не зависит явно от времени. С помощью формулы (9,2), связывающей полную производную от оператора по времени и коммутатор получаем:

$$[\hat{H}, \hat{g}] = -i\hbar \hat{c} = -i\hbar \dot{\hat{g}}.$$

Теперь соотношение неопределённости (16,7') можно переписать так

$$\delta E \cdot \delta g \geq \frac{\hbar}{2} \langle \dot{\hat{g}} \rangle = \frac{\hbar}{2} \frac{d\langle \hat{g} \rangle}{dt}.$$

Глава III

Уравнение Шрёдингера

§ 17 Уравнение Шрёдингера

В современной литературе *уравнением Шрёдингера*, или *временным уравнением Шрёдингера* обычно называют уравнение (8,1), $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi$ задающее временную эволюцию, порождаемую произвольным гамильтонианом \hat{H} . Аналогично *стационарным уравнением Шрёдингера* сейчас называют уравнение (10,2) на собственные функции и собственные числа произвольного гамильтониана.

ЛЛЗ называет уравнениями Шрёдингера частные случаи, соответствующие временному и стационарному уравнениям Шрёдингера, записанным в координатном представлении для одной частицы в потенциале $U(x, y, z)$.

(*) Квантовые гамильтонианы для тех или иных систем мы, в конечном итоге, просто постулируем. Причём делаем это так, чтобы в классическом пределе $\hbar \rightarrow 0$ воспроизводилась классическая динамика. Однозначно восстановить квантовый гамильтониан по классическому нельзя, т.к. к нему всегда можно добавить члены, обращающиеся в нуль при $\hbar \rightarrow 0$, но существует ряд приёмов (*процедуры квантования*), которые позволяют во многих случаях «угадать» квантовый гамильтониан по известному классическому.

(*) Для свободной нерелятивистской частицы из условий однородности и изотропности пространства и принципа относительности Галилея выводится, что зависимость энергии от импульса (классический гамильтониан) имеет вид $E = \frac{p^2}{2m}$ (см. ЛЛ1, § 4), где постоянная m идентифицируется с массой.

В квантовом случае, чтобы прежнее соотношение $E = \frac{p^2}{2m}$ имело место для собственных значений энергии и импульса, в формуле все наблюдаемые заменяются на операторы:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} = \frac{1}{2m}(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2). \quad (17,1)$$

Подставив (15,2) получаем координатное представление гамильтониана (17,1)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta, \quad (17,2)$$

где $\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ — оператор Лапласа.

Для системы невзаимодействующих частиц постулируем, что гамильтониан, получается как сумма гамильтонианов отдельных частиц:

$$\hat{H} = \sum_a \frac{\hat{\mathbf{p}}_a^2}{2m_a} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_a \frac{\Delta_a}{m_a}, \quad (17,3)$$

где индекс a нумерует частицы, а Δ_a — лапласиан, включающий дифференцирование по координатам частицы номер a .

(*) Таким образом, оператор кинетической энергии в координатном представлении — это некоторый дифференциальный эллиптический оператор второго порядка. После замены координат он может приобрести и более причудливый вид, чем (17,3).

Оператор потенциальной энергии в координатном представлении действует путём умножения волновой функции на некоторую функцию координат:

$$\hat{U}\psi(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}), \quad \hat{U} = U(\hat{\mathbf{r}}), \quad \forall k \quad [\hat{U}, \hat{x}_k] = 0.$$

(*) Можно сформулировать это же положение по-другому: *оператор потенциальной энергии является функцией от операторов координат, или потенциальная энергия одновременно измеримо со всеми координатами.*

Для набора частиц, взаимодействие которых описывается некоторым потенциалом U имеем

$$\hat{H} = \sum_a \frac{\hat{\mathbf{p}}_a^2}{2m_a} + U(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2, \dots) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_a \frac{\Delta_a}{m_a} + U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots). \quad (17,4)$$

Обратите внимание, что первое выражение (со шляпками над \mathbf{p} и \mathbf{r}) применимо в любом представлении, а второе (с лапласианами) — только в координатном.

Если использовать одночастичную версию гамильтониана (17,4) в координатном представлении в уравнениях (8,1) и (10,2), то получим уравнения Шрёдингера в узком смысле (как они были первоначально написаны самим Шрёдингером в 1926 году):

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + U(x, y, z)\Psi, \quad (17,6)$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + [E - U(x, y, z)]\psi = 0. \quad (17,7)$$

Для свободной частицы ($U = 0$) стационарное уравнение Шрёдингера имеет ограниченные во всём пространстве решения при $E \geq 0$. В частности *можно выбрать* полный набор стационарных состояний в виде волн де Бройля:

$$\Psi = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(Et - \mathbf{p}\mathbf{r})\right), \quad E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}. \quad (17,9)$$

Волновой вектор $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$, циклическая частота $\omega = E/\hbar$, длина волны $\lambda = 2\pi\hbar/p$.

(*) Как заметил ещё сам де Бройль в 1924 году, формулы для циклической частоты и волнового вектора можно объединить в одну формулу, связывающую четырёхмерный импульс и четырёхмерный волновой вектор:

$$\underline{p} = \hbar \underline{k} \quad \Leftrightarrow \quad \underbrace{(E, p_x, p_y, p_z)}_{\underline{p}} = \hbar \underbrace{(\omega, k_x, k_y, k_z)}_{\underline{k}}.$$

Это уже релятивистская формула, но работает она и в нерелятивистском случае!

Для $E = 0$ есть только одна волна де Бройля с $\mathbf{p} = 0$. Энергия определяется только $|\mathbf{p}|$, т.е. при $E > 0$ одному значению энергии соответствует бесконечно много волн де Бройля с разными направлениями импульсов. Причём произвольные линейные комбинации этих волн также будут решениями уравнения Шрёдингера.

(до конца параграфа)** Предельный переход к классической механике удобно изучать, параметризовав комплексную волновую функцию $\Psi(\mathbf{r}, t)$ через вещественные функции a и S (6,1):

$$\Psi = ae^{iS/\hbar}.$$

При подстановке во временное уравнение Шрёдингера (17,6) получаем

$$a \frac{\partial S}{\partial t} - i\hbar \frac{\partial a}{\partial t} + \frac{a}{2m} (\nabla S)^2 - \frac{i\hbar}{2m} a \Delta S - \frac{i\hbar}{m} \nabla S \nabla a - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta a + Ua = 0.$$

Записывая отдельно вещественную и мнимую часть уравнения получаем

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m} (\nabla S)^2 - \frac{\hbar^2}{2ma} \Delta a + U = 0. \quad (\text{Re})$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} + \frac{1}{2m} a \Delta S + \frac{1}{m} \nabla S \nabla a = 0. \quad (\text{Im})$$

Умножив уравнение (Im) на $2a$ получаем уравнение непрерывности для плотности вероятности (Оно нам ещё встретится!):

$$\frac{\partial a^2}{\partial t} + \text{div} \left(a^2 \frac{\nabla S}{m} \right) = 0. \quad (17,11)$$

Здесь $\rho = |\Psi|^2 = a^2$ — плотность вероятности, а $\mathbf{j} = a^2 \frac{\nabla S}{m} = \rho \frac{\nabla S}{m}$ — плотность потока вероятности. Мы видим, что $\frac{\nabla S}{m}$ выступает как скорость потока вероятности.

В уравнении (Re) только один член содержит постоянную Планка. Если им пренебречь, то мы получим классическое уравнение Гамильтона-Якоби для действия S частицы.

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m} (\nabla S)^2 + U = 0. \quad (\text{Г-Я})$$

$\frac{\partial S}{\partial t}$ — классическая энергия (энергия квантовой системы может быть и не определена). ∇S при этом выступает в роли классического импульса, что соответствует тому, что скорость потока вероятности задаётся выражением $\frac{\nabla S}{m}$, которое, таким образом, соответствует классической скорости частицы

§ 18 Основные свойства уравнения Шрёдингера

В данном параграфе на физическом уровне строгости получаются некоторые свойства решений стационарного уравнения Шрёдингера (17,6) для гамильтониана

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + U(\mathbf{r}), \quad \lim_{|\mathbf{r}| \rightarrow \infty} U(\mathbf{r}) = 0.$$

Здесь мы снова выделим в параграфе отдельные подразделы (не выделенные явно в ЛЛЗ).

Стационарное уравнение Шрёдингера имеет вид дифференциального уравнения с вещественными коэффициентами:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + U(\mathbf{r})\psi = E\psi.$$

Если ψ_E — собственная функция, соответствующая уровню энергии E , то комплексно сопряжённая функция ψ_E^* — также собственная, соответствующая тому

же уровню энергии. Линейная комбинация собственных функций, отвечающих одному собственному числу — также собственная функция, отвечающая тому же собственному числу, так что вещественная и мнимая части ψ_E — также собственные функции (если ψ_E отличается от вещественной функции на фазовый множитель, то $\operatorname{Re} \psi_E$ и $\operatorname{Im} \psi_E$ будут пропорциональны друг другу, иначе они окажутся линейно независимыми)

$$\operatorname{Re} \psi_E = \frac{\psi_E + \psi_E^*}{2}, \quad \operatorname{Im} \psi_E = \frac{\psi_E - \psi_E^*}{2i},$$

а значит волновые функции стационарных состояний можно сразу искать в виде вещественных функций.

Полные (зависящие от времени) волновые функции стационарных состояний Ψ содержат фазовые множители $e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$. Комплексное сопряжение таких множителей соответствует *обращению времени* $t \rightarrow -t$.

Для уравнения Шрёдингера с вещественными коэффициентами *комплексное сопряжение соответствует обращению времени*.

Мы будем считать, что потенциальная энергия может обращаться в $\pm\infty$ только в отдельных точках, при этом волновая функция в таких точках конечна. Лапласиан волновой функции в таких точках бесконечен, а значит волновая функция в них не дифференцируема.

Если $U(\mathbf{r}) = +\infty$ в некоторой области, то в этой области $\psi = 0$, причём на границе области волновая функция не дифференцируема.

Как мы знаем, среднее от эрмитового оператора, например для оператора Гамильтона, может быть представлено как среднее взвешенное от его собственных чисел:

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle &= \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_E E |a_E|^2 + \int E |a_E|^2 dE. \\ \langle \psi | \psi \rangle &= \sum_E |a_E|^2 + \int |a_E|^2 dE = 1. \end{aligned}$$

Сумма берётся по дискретному спектру, а интеграл — по непрерывному.

Минимальное значение среднего взвешенного по всем возможным распределениям вероятностей соответствует минимальному собственному числу. Отсюда следует, что если существует состояние, для которого средняя энергия отрицательна, то среди собственных чисел гамильтониана (стационарных уровней энергии) найдётся хотя бы одно отрицательное.

Оценка нижней границы спектра

Средняя кинетическая энергия частицы неотрицательна

$$\left\langle \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} \right\rangle \geq 0.$$

Средняя потенциальная энергия не может быть меньше, чем минимум потенциальной энергии

$$\langle \hat{U} \rangle \geq U_{\min} = \min_{\mathbf{r}} U(\mathbf{r}).$$

Отсюда

$$\langle \hat{H} \rangle \geq U_{\min}.$$

Следовательно все стационарные уровни энергии лежат не ниже, чем U_{\min} .

$$E_n > U_{\min}. \quad (18,1)$$

Границы непрерывного спектра

При $E < 0$ для достаточно удалённых точек $|\mathbf{r}| > R_E$ полная энергия меньше потенциальной $E < U(\mathbf{r})$. В этой области волновая функция стационарного состояния убывает с ростом $|\mathbf{r}|$ не медленнее чем убывающая экспонента, а значит скалярный квадрат волновой функции конечен

$$\begin{aligned} \langle \psi | \psi \rangle &= \int_{\mathbb{R}^3} |\psi|^2 d^3\mathbf{r} = \int_{|\mathbf{r}| < R_E} |\psi|^2 d^3\mathbf{r} + \int_{|\mathbf{r}| > R_E} |\psi|^2 d^3\mathbf{r} \leq \\ &\leq \frac{4\pi}{3} R_E^3 \max_{|\mathbf{r}| < R_E} |\psi|^2 + \text{const} \int_{R_E}^{\infty} e^{-\kappa r} 4\pi r^2 dr < +\infty. \end{aligned}$$

Из нормировки волновых функций дискретного спектра $\langle \psi_n | \psi_m \rangle = \delta_{nm}$ мы знаем, что их скалярный квадрат конечен.

Значит в при отрицательных энергиях $U_{\min} < E < 0$ возможны только дискретные уровни. (Дискретные уровни могут и отсутствовать, но если они есть, то только в этом диапазоне.)

При $E \geq 0$ волновая функция стационарного состояния при больших r ведёт себя как волновая функция стационарного состояния свободной частицы, т.е. интеграл для скалярного квадрата расходится:

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\psi|^2 d^3\mathbf{r} = \infty.$$

Из нормировки волновых функций непрерывного спектра $\langle \psi_k | \psi_l \rangle = \delta(k - l)$ мы знаем, что их скалярный квадрат бесконечен.

Значит все положительные энергии $E \geq 0$ являются стационарными уровнями непрерывного спектра (как для свободной частицы).

Условие ограниченности спектра для $U_{\min} = -\infty$

Пусть в некоторой точке, которую выберем в качестве начала координат, U обращается в минус бесконечность по закону

$$U \approx -\alpha/r^s \quad (\alpha > 0). \quad (18,2)$$

Пусть состояние частицы описывается волновым пакетом шириной r_0 , тогда характерный импульс (согласно соотношению неопределённостей) $p_0 \sim \hbar/r_0$, характерная кинетическая энергия $\sim \frac{p_0^2}{2m} \sim \frac{\hbar^2}{mr_0^2}$, характерная потенциальная энергия $\sim -\frac{\alpha}{r_0^s}$. Полную энергию можно оценить как

$$E(r_0) \sim c_1 \frac{\hbar^2}{mr_0^2} - c_2 \frac{\alpha}{r_0^s}.$$

При $s > 2$ при малых r_0 получаем $E \rightarrow -\infty$, т.е. энергетический спектр оказывается не ограничен снизу. Такие потенциалы следует рассматривать как нефизические хотя бы потому, происходит падение частицы на центр (с выделением бесконечной энергии), также для них нельзя построить термодинамику.

При $s < 2$ существует некоторое конечное значение r_0 , доставляющее минимум функции $E(r_0)$, в этом случае дискретный спектр начинается с некоторого конечного отрицательного значения. Падения частицы на центр в этом случае не происходит.

Граничный случай $s = 2$ будет рассмотрен в § 35.

Условие существования сколь угодно мелких уровней

Пусть на больших расстояниях U стремится к нулю по степенному закону (18,2). Рассмотрим волновой пакет, локализованный при $r \sim r_0$ с характерным размером $\Delta r \ll r_0$. Как и ранее, из соотношения неопределённостей получаем оценку для энергии.

$$E \sim c_1 \frac{\hbar^2}{m \Delta r^2} - c_2 \frac{\alpha}{r_0^s}.$$

Будем увеличивать Δr и r_0 так, чтобы они оставались пропорциональными друг другу $\Delta r = C \cdot r_0 \rightarrow +\infty$ ($C = \text{const} \ll 1$), тогда

$$E(r_0) \sim \frac{c_1}{C^2} \frac{\hbar^2}{m r_0^2} - c_2 \frac{\alpha}{r_0^s}, \quad \Delta p \sim \frac{\hbar}{\Delta r} = \frac{\hbar}{C \cdot r_0}.$$

При $s < 2$ получаем $E(r_0) < 0$, причём $|E(r_0)|$ может быть сколь угодно малым.

Это позволяет утверждать, что у системы есть стационарные состояния с отрицательной энергией.

(!) Но мы ещё не показали, что у системы есть стационарные состояния с отрицательной энергией сколь угодно малой по модулю (сколь угодно мелкие отрицательные уровни). Здесь ЛЛЗ пропускает рассуждение, которое мы воспроизведём.

Чтобы показать, что у системы есть сколь угодно мелкие уровни, надо дополнительно показать, что рассматриваемый волновой пакет ортогонален состояниям непрерывного спектра (состояниям с неотрицательной энергией). Или хотя бы ортогонален с любой наперёд заданной точностью.

В рассматриваемой области потенциальная энергия почти константа $U \approx -\frac{\alpha}{r_0^s}$, так что состояния непрерывного спектра в этой области имеют модуль импульса

$$p \geq p_0 = \sqrt{\frac{2\alpha m}{r_0^s}}.$$

Сравним Δp и p_0 . При $0 < s < 2$ и достаточно больших r_0 получаем $r_0 \gg r_0^{s/2}$

$$\Delta p \sim \frac{\hbar}{\Delta r} = \frac{\hbar}{C \cdot r_0} \ll p_0 = \frac{\sqrt{2\alpha m}}{r_0^{s/2}}.$$

Это показывает, что вклад непрерывного спектра в наш волновой пакет становится пренебрежимо малым, а значит действительно у системы существуют сколь угодно мелкие связанные (с отрицательной энергией) состояния.

(/)** Поясним наши качественные рассуждения более явными выкладками.

Пусть исходный волновой пакет — гауссов пакет вида

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/4} \Delta r^{3/2}} \cdot \exp\left(-\frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2}{2\Delta r^2}\right), \quad \Delta r \ll r_0.$$

$$\tilde{\psi}(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/4} \Delta p^{3/2}} \cdot \exp\left(-\frac{\mathbf{p}^2}{2\Delta p^2}\right), \quad \Delta p \ll \frac{\hbar}{\Delta r}, \quad \langle \hat{\mathbf{p}}^2 \rangle = \frac{3}{2} \Delta p^2.$$

Считая, что в интересующей нас области (на расстоянии порядка r_0 от притягивающего центра в области размером Δr) $U \approx \text{const}$ получаем следующую оценку для энергии:

$$E(r_0) = \frac{3\Delta p^2}{4m} - \frac{\alpha}{r_0^s}$$

Поскольку в интересующей нас области потенциальная энергия почти постоянна (а вне этой области наш волновой пакет быстро спадает), мы можем записать в ней стационарные состояния в виде линейной комбинации волн де Бройля с одинаковым по модулю импульсом:

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \cdot e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\mathbf{r}},$$

$$E(p) = \frac{p^2}{2m} - \frac{\alpha}{r_0^s}.$$

Непрерывному спектру (неотрицательным энергиям) соответствуют значения импульса

$$p \geq p_0 = \sqrt{\frac{2\alpha m}{r_0^s}}.$$

Амплитуды разложения рассматриваемого волнового пакета по волнам де Бройля мы уже записали — это $\tilde{\psi}(\mathbf{p})$. При $p_0 \gg \Delta p$ вклад непрерывного спектра становится пренебрежимо малым, т.е. волновой пакет действительно становится почти ортогональным состояниям непрерывного спектра. (/**)

Для $s > 2$, то можно аналогично показать, что сколь угодно мелких дискретных уровней энергии нет.