

В. В. БАЛАШОВ, В. К. ДОЛИНОВ

КУРС КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Издание второе

R&C
Dynamics

РХД

Москва • Ижевск

2001

Интернет-магазин
MATHESIS

<http://shop.rcd.ru>

- физика
- математика
- биология
- техника

Внимание!

Новые проекты издательства РХД

- Электронная библиотека на компакт-дисках
<http://shop.rcd.ru/cdbooks>
 - Эксклюзивные книги — специально для Вас любая книга может быть отпечатана в одном экземпляре
<http://shop.rcd.ru/exclusive>
-

Балашов В. В., Долинов В. К.

Курс квантовой механики. — Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001, 336 стр.

Пособие охватывает материал первой половины годового курса квантовой механики, читаемого студентам отделения ядерной физики физического факультета МГУ. Отличительной особенностью курса является органическая связь основных элементов обучения: лекций, семинаров и самостоятельной работы. В конце каждой лекции даны упражнения, подобранные так, чтобы каждое из них при условии последовательного освоения материала студент мог сделать без «подсказки». В то же время умение решить все задачи, относящиеся к данной лекции, является необходимым условием перехода к следующей лекции.

ISBN 5-93972-077-3

© НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001

<http://rcd.ru>

Содержание

Предисловие ко второму изданию	4
Предисловие к первому изданию	5
Раздел 1. Основные положения квантовой механики	7
Лекция 1	7
§ 1. Вероятностное описание состояний физических систем. Волновая функция	7
§ 2. Физические величины в квантовой механике	9
§ 3. Операторы важнейших физических величин	14
§ 4. Состояния с определенными значениями физических величин	17
§ 5. Соотношение неопределенностей	19
Упражнения к лекции 1	21
Лекция 2	23
§ 6. Уравнение Шредингера	23
§ 7. Уравнение Шредингера для одной частицы. Уравнение непрерывности	24
§ 8. Изменение средних значений физических величин со временем. Интегралы движения	25
§ 9. Стационарные состояния	27
§ 10. О нахождении волновых функций нестационарных состояний	29
Упражнения к лекции 2	31
Лекция 3	32
§ 11. Линейный гармонический осциллятор. Стационарные состояния	33
§ 12. Четность состояния	40
§ 13. Осциллирующий волновой пакет	42
Упражнения к лекции 3	45

Лекция 4	48
§ 14. Прямоугольная потенциальная яма (стационарные состояния)	48
§ 15. Импульсное распределение	55
§ 16. Свободное движение частицы	59
§ 17. Инфинитное движение в поле прямоугольной потенциальной ямы	64
§ 18. Импульсное представление. Эквивалентность импульсного и координатного представлений. Уравнение Шредингера в импульсном представлении	66
Упражнения к лекции 4	72
 Лекция 5	 73
§ 19. Эквивалентные представления	73
§ 20. Преобразования числовых функций и операторов при сдвиге и повороте системы отсчета	76
§ 21. Представление Шредингера и представление Гейзенберга	79
§ 22. Свободное движение и линейный гармонический осциллятор в представлении Гейзенберга	83
§ 23. Понятие вектора состояния. Обозначения Дирака «бра» и «кет»	86
Упражнения к лекции 5	93
 Лекция 6	 94
§ 24. Матричная формулировка квантовой механики	94
§ 25. Матрицы операторов физических величин для линейного гармонического осциллятора. Операторы рождения и уничтожения квантов колебаний	102
§ 26. Когерентные состояния линейного гармонического осциллятора	104
Упражнения к лекции 6	110
 Лекция 7	 112
§ 27. Чистые и смешанные состояния	112
§ 28. Понятие матрицы плотности и статистического оператора (случай чистого состояния)	113
§ 29. Статистический оператор и матрица плотности для описания смешанного состояния	115
§ 30. Матрица плотности составной системы	120
§ 31. Квантовая система в термостате	123
Упражнения к лекции 7	131

Раздел 2. Движение в сферически симметричном поле. Математический аппарат теории момента количества движения	132
Лекция 8	132
§ 32. Движение частицы в сферически-симметричном поле (дискретный спектр)	132
§ 33. Стационарные состояния для потенциалов притяжения с быстрым затуханием. Пример: сферически-симметричная прямоугольная потенциальная яма	141
Упражнения к лекции 8	145
Лекция 9	147
§ 34. Представление о «квантовых орбитах»	147
§ 35. Движение частицы в кулоновском поле (дискретный спектр)	151
§ 36. Трехмерный изотропный гармонический осциллятор	155
Упражнения к лекции 9	160
Лекция 10	161
§ 37. Квантование момента количества движения с помощью перестановочных соотношений	161
§ 38. Матрицы операторов момента количества движения	166
§ 39. Спиновая волновая функция частицы	169
§ 40. Спин $\frac{1}{2}$	175
Упражнения к лекции 10	180
Лекция 11	181
§ 41. Сложение моментов количества движения	181
§ 42. Оператор магнитного момента частицы	189
§ 43. Прецессия спина электрона в постоянном однородном магнитном поле	192
Упражнения к лекции 11	194
Лекция 12	196
§ 44. Опыт Штерна и Герлаха	196
§ 45. Спиновая матрица плотности	200
Упражнения к лекции 12	209

Раздел 3. Приближенные методы решения стационарных задач квантовой механики	210
Лекция 13	210
§ 46. Вариационный метод	210
§ 47. Адиабатическое приближение	216
§ 48. Квазиклассическое приближение	218
Упражнения к лекции 13	226
Лекция 14	227
§ 49. Теория возмущений для стационарного уравнения Шредингера	227
§ 50. Теория возмущений для матрицы плотности	236
Упражнения к лекции 14	242
Лекция 15	244
§ 51. Некоторые применения теории возмущений в задачах атомной физики	244
§ 52. Магнитные и электрические свойства вещества	253
Упражнения к лекции 15	257
 Раздел 4. Теория симметрии	 259
Лекция 16	259
§ 53. Понятие симметрии в квантовой механике	259
§ 54. Применение теории групп в квантовой механике	269
Упражнения к лекции 16	277
Лекция 17	277
§ 55. Группа трехмерных вращений и ее представления	277
§ 56. Теорема Вигнера–Экарта	280
Упражнения к лекции 17	286
Лекция 18	287
§ 57. Симметрия молекул и твердого тела	287
§ 58. Обращение времени	300
Упражнения к лекции 18	306

Дополнения	307
1. Пространство квадратично-интегрируемых функций L_2	307
2. Линейные операторы	309
3. Операторные функции	312
4. Дельта-функция Дирака	313
5. Теорема о коммутирующих операторах	315
6. Полиномы Эрмита	317
7. Сферические функции и полиномы Лежандра. Интегралы со сферическими функциями	318
8. Цилиндрические функции полуцелого порядка	320
9. Разложение плоской волны по сферическим функциям	323
10. Вырожденная гипергеометрическая функция. Обобщенные полиномы Лагерра	323
11. Коэффициенты векторного сложения	325
12. Матрицы конечных поворотов	326
Дополнительная литература	330

Предисловие ко второму изданию

Мы благодарны издательству РХД за инициативу переиздания нашего учебника и рады встрече с его новыми читателями. Книга выходит в полном соответствии с первым изданием, без каких-либо изменений в ее тексте или расположении материала. Как и раньше, она соответствует первой половине полной программы годового курса квантовой механики (к сожалению, мы еще не выполнили своих планов, относящихся ко второй части книги, но не отказались от них). Общение с большим числом студентов и работающих физиков, хорошо знакомых с книгой по ее первому изданию, позволяет нам сделать вывод о правильности ее общей ориентации. В частности, сейчас, когда широкий общий интерес, как многие годы назад, вызывают принципиальные вопросы квантовой механики, нам важно повторить слова из первого издания: суждение о квантовой механике в целом может быть самостоятельным и глубоким только в том случае, когда оно основано на хорошем знании ее аппарата и умении применять его для рассмотрения широкого круга физических явлений (в том числе тех, которые являются объектом современного научного исследования). Студентам, которые выберут нашу книгу в качестве пособия в своей работе по освоению квантовой механики, мы желаем успеха.

*В. В. Балашов
В. К. Долинов*

Предисловие к первому изданию

Предлагаемое учебное пособие основано на опыте преподавания курса квантовой механики студентам отделения ядерной физики физического факультета МГУ в 1969–1980 гг. Курс рассчитан на студентов-физиков, имеющих подготовку по общей физике и математике в объеме обычной университетской программы. В частности, предполагается, что студент, приступающий к изучению курса, уже знаком с качественным описанием отдельных квантовых явлений из области атомной физики, оптики, физики твердого тела и ядерной физики, а также с основными вехами истории возникновения квантовой механики.

Мы начинаем сразу с постулатов квантовой механики, забывая о том, чтобы изучение студентом ее математического аппарата шло параллельно с анализом ее конкретных приложений. Важно, чтобы в процессе прохождения курса студент мог самостоятельно оценить мощь этих постулатов. Мы придаем принципиальное значение вопросам о соотношении между квантовой механикой и классической механикой, однако с нашей точки зрения начинать курс с этого нерационально, и мы считаем более эффективным постепенно готовить студента к специальному, итоговому обсуждению этих вопросов, которое проводим в конце курса. То же относится к общим философским вопросам квантовой механики. При этом мы исходим из того, что суждение о квантовой механике в целом может быть самостоятельным и глубоким только в том случае, если оно основано на хорошем знании ее аппарата и умении применять его для рассмотрения широкого круга физических явлений (в том числе тех, которые служат объектом современного научного исследования).

Известен ряд хороших книг, которые очень широко охватывают самые различные — принципиальные и прикладные — вопросы квантовой механики и поэтому используются не только в качестве учебника студентами, но и аспирантами при подготовке к кандидатским экзаменам. Мы видели свою задачу в ином: так отобрать и преподнести материал, чтобы все, что включено в курс, можно было хорошо усвоить в течение двух семестров, отводимых на квантовую механику университетской учебной программой. Другое отличие предлагаемого курса состоит в том, что он предусмат-

ривает органическую связь трех основных элементов обучения: лекций, семинаров и самостоятельной работы. Имеющиеся в пособии упражнения ни в коем случае нельзя рассматривать просто как дополнение к лекциям. Порою в них вынесен материал, столь же важный с точки зрения «вживания» в систему понятий и методов квантовой механики, как и материал лекций. По трудности упражнения подобраны так, чтобы каждое из них при условии последовательного освоения материала студент мог сделать без всякой «подсказки». В то же время студент должен знать, что умение решить все задачи, относящиеся к данной лекции, является необходимым условием перехода к материалу следующей лекции.

Таким образом, предлагаемое учебное пособие можно рассматривать как опыт построения курса по принципу программированного обучения. Разбиение материала пособия на лекции и упражнения к ним отражает сложившийся в процессе преподавания ритм занятий: 2 часа в неделю — лекция, 2 часа — семинар, 4–6 часов — самостоятельная работа. При этом мы, однако, сочли излишним указывать, как делить теоретический материал, входящий на каждую неделю, между лекцией, семинаром и самостоятельной работой.

Данная книга соответствует первой половине полной программы курса (1-й семестр). Пособие по второй половине курса, куда входят разделы «Тожественные частицы», «Теория квантовых переходов», «Теория столкновений», «Введение в релятивистскую квантовую теорию» и «Принципиальные вопросы квантовой механики», готовится к печати.

В формировании структуры курса активное участие принимали преподаватели физического факультета и сотрудники Института ядерной физики МГУ, проводившие семинарские занятия по данному курсу: Н. Г. Гончарова, А. Н. Грум-Гржимайло, Н. М. Кабачник, Г. Я. Коренман, В. Л. Коротких, Ю. Н. Кременцова, А. И. Магунов, В. С. Сенашенко, Ю. Ф. Смирнов, С. И. Страхова, О. Д. Тимофеевская, О. А. Хрусталева, Н. П. Юдин. На разных этапах работы над пособием нам очень помогли замечания В. Б. Беляева, В. Г. Зелевинского, Б. А. Лысова. Всем указанным товарищам мы приносим глубокую благодарность. Мы очень благодарны Н. Д. Долаберидзе за помощь при подготовке рукописи к изданию.

Раздел 1

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

ЛЕКЦИЯ 1

§ 1. Вероятностное описание состояний физических систем. Волновая функция

В классической механике состояние физической системы в произвольный момент времени t полностью определяется значениями n обобщенных координат и n обобщенных скоростей, где n — количество степеней свободы системы. При этом предполагается, что все эти $2n$ динамических переменных могут быть одновременно и точно измерены.

В квантовой механике описание состояний физических систем носит вероятностный характер. Мы не можем, вообще говоря, указать в момент времени t точных значений обобщенных координат $\xi = \{\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n\} \equiv \{\xi_i\}_1^n$, характеризующих систему, а имеем дело лишь с плотностью их распределения $\rho(\xi, t)$. Зная $\rho(\xi, t)$, мы знаем вероятность того, что, измеряя в момент времени t переменную ξ в нашем состоянии, получим значение в интервале $(\xi, \xi + d\xi)$:

$$d\omega(\xi, t) = \rho(\xi, t) d\xi. \quad (1.1)$$

Состояния физических систем делятся на смешанные и чистые, причем последние можно рассматривать как частный случай смешанных состояний. Все свойства чистого состояния можно описать, задав некоторую комплексную функцию $\psi(\xi, t)$ — *волновую функцию*, зависящую от n обобщенных координат (динамических переменных) $\{\xi_i\}_1^n$ и времени t , которое не является динамической переменной и рассматривается как параметр. Волновая

функция (ее называют также *амплитудой вероятности*) определяет плотность распределения динамических переменных ξ :

$$\rho(\xi, t) = |\psi(\xi, t)|^2. \quad (1.2)$$

Описание смешанных состояний сложнее, но мы пока не будем касаться этого вопроса, ограничившись в первых шести лекциях рассмотрением только чистых состояний (не говоря всякий раз, что выражение «состояние» подразумевает чистое состояние).

Полную вероятность принято нормировать на единицу:

$$\|\psi\|^2 \equiv \int |\psi(\xi, t)|^2 d\xi = 1, \quad (1.3)$$

где интегрирование производится по всей области определения функции $\psi(\xi, t)$. Следовательно, волновая функция должна быть квадратично интегрируемой.

Положение о том, что только квадратично интегрируемые функции описывают реальные состояния физических систем, является важнейшим исходным положением квантовой механики. Однако в аппарате квантовой механики нередко используются и такие состояния, которые не описываются квадратично интегрируемыми функциями. Эти состояния играют вспомогательную роль, а их связь с реальными состояниями надо выяснять в каждом случае специально.

Множество всех квадратично интегрируемых комплексных функций вещественных переменных является линейным гильбертовым пространством, которое в математике обозначается символом L_2 . Таким образом, в квантовой механике постулируется, что каждому состоянию системы сопоставляется некоторый элемент (вектор) пространства L_2 . Скалярное произведение в этом пространстве вводится с помощью соотношения

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle \equiv \int \psi_1^*(\xi, t) \psi_2(\xi, t) d\xi, \quad (1.4)$$

где ψ_1, ψ_2 — любые элементы L_2 ; звездочка обозначает комплексное сопряжение. Это определение удовлетворяет всем аксиомам скалярного произведения, в частности

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle^*. \quad (1.5)$$

Другие важные свойства пространства L_2 приведены в Дополнении 1.

Рассмотрим некоторые примеры квантово-механических систем.

1. Система k частиц. Эта система имеет $3k$ степеней свободы. В качестве обобщенных координат $\{\xi_i\}_1^{3k}$ можно выбрать пространственные координаты \mathbf{r}_j этих частиц, т. е. $\{\xi_i\}_1^{3k} = \{\mathbf{r}_j\}_1^k$. Волновая функция системы есть

$$\psi(\xi, t) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_k, t).$$

2. Твердое тело. Эта система имеет 6 степеней свободы. В качестве обобщенных координат можно выбрать 3 координаты центра масс твердого тела $\{x_i\}_1^3$ и 3 угла Эйлера $\{\alpha_i\}_1^3$, характеризующих его ориентацию в пространстве. Волновая функция системы принимает вид

$$\psi(\xi, t) = \psi(x_1, x_2, x_3, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, t).$$

§ 2. Физические величины в квантовой механике

Полное описание состояния физической системы в момент времени t состоит в указании вероятностей тех значений, которые могут быть получены в результате измерения всех независимых физических величин, характеризующих систему. В § 1 мы уже рассмотрели этот вопрос в отношении тех физических величин, которые являются аргументами волновой функции состояния. Теперь рассмотрим и другие физические величины.

В квантовой механике постулируются следующие положения.

П о с т у л а т 1. Каждой физической величине F сопоставляется некоторый линейный эрмитов оператор \widehat{F} , действующий в пространстве L_2 (или в более широком пространстве, включающем L_2). Явный вид операторов основных физических величин постулируется. Физической величине G , которая является функцией другой физической величины F , сопоставляется оператор

$$\widehat{G} = \frac{1}{2}(G(\widehat{F}) + (G(\widehat{F}))^+); \quad (2.1)$$

крест обозначает эрмитово сопряжение.

Условимся о терминах и обозначениях.

Пусть ψ_1 и ψ_2 — произвольные элементы (векторы) в L_2 . Оператор \widehat{F}^+ называется эрмитово сопряженным по отношению

к оператору \widehat{F} , если выполняется равенство

$$\langle \psi_1 | \widehat{F} \psi_2 \rangle = \langle \widehat{F}^+ \psi_1 | \psi_2 \rangle. \quad (2.2)$$

Скалярное произведение векторов ψ_1 и $\widehat{F}\psi_2$ будем также записывать в форме

$$\langle \psi_1 | \widehat{F} \psi_2 \rangle \equiv \langle \psi_1 | \widehat{F} | \psi_2 \rangle. \quad (2.3)$$

О правой части этого соотношения мы говорим, что оператор \widehat{F} взят «в обкладках» векторов ψ_1 и ψ_2 . В новой форме условие (2.2) переписывается следующим образом:

$$\langle \psi_1 | \widehat{F} | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | \widehat{F}^+ | \psi_1 \rangle^*. \quad (2.4)$$

Оператор \widehat{F} называется эрмитовым, или самосопряженным, если в L_2 выполняется соотношение

$$\widehat{F} = \widehat{F}^+, \quad (2.5)$$

т. е. для любых ψ_1 и ψ_2 из L_2 справедливо

$$\langle \psi_1 | \widehat{F} | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | \widehat{F} | \psi_1 \rangle^*. \quad (2.6)$$

Все необходимые сведения о линейных операторах и их свойствах приведены в Дополнении 2.

П о с т у л а т 2. Физическая величина F в любом квантово-механическом состоянии может принимать только те значения, которые принадлежат спектру ее оператора \widehat{F} .

В общем случае спектр оператора \widehat{F} представляет собой совокупность точечного (дискретного) спектра $F_1, F_2, \dots, F_n, \dots$ и непрерывного спектра $\{f\}$. Каждое значение физической величины представлено в состоянии $\psi(\xi, t)$ с какой-то вероятностью, которая, вообще говоря, меняется со временем. Пусть $\rho(F_n)$ — вероятность того, что в состоянии $\psi(\xi, t)$ в момент времени t физическая величина F имеет значение F_n , пусть $\rho(f)$ — соответствующая плотность вероятности для окрестности точки f непрерывного спектра. Мы будем говорить, что совокупность значений $\rho(F_n)$ и $\rho(f)$ дает распределение физической величины F в состоянии $\psi(\xi, t)$. Очевидно условие, которому удовлетворяет это распределение:

$$\sum_n \rho(F_n) + \int \rho(f) df = 1. \quad (2.7)$$

Важнейшими характеристиками распределения физической величины в состоянии $\psi(\xi, t)$ являются ее среднее значение (математическое ожидание)

$$\bar{F} = \sum_n F_n \rho(F_n) + \int f \rho(f) df \quad (2.8)$$

и дисперсия (второй центральный момент)

$$D_F = \sum_n (F_n - \bar{F})^2 \rho(F_n) + \int (f - \bar{F})^2 \rho(f) df. \quad (2.9)$$

Как распределение $\rho(F_n)$, так и его моменты с течением времени, вообще говоря, изменяются.

П о с т у л а т 3. Среднее значение физической величины F в состоянии $\psi(\xi, t)$ вычисляется по формуле

$$\bar{F} = \frac{\langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}. \quad (2.10)$$

Если волновая функция нормирована на единицу, то получаем

$$\bar{F} = \langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle. \quad (2.11)$$

Мы видим, что зависимость \bar{F} от t определяется временной зависимостью волновой функции и оператора \hat{F} .

Рассмотрим постулаты 1–3 подробнее.

1. Покажем, что из эрмитовости \hat{F} следует, что среднее значение \bar{F} вещественно. Действительно, из (2.11) имеем

$$(\bar{F})^* = \langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle^* = \langle \psi | \hat{F}^+ | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle,$$

т. е.

$$(\bar{F})^* = \bar{F}. \quad (2.12)$$

Отметим также, что построение (2.1) обеспечивает эрмитовость оператора (2.1).

2. Напомним, что число F называется *собственным значением* оператора \hat{F} , если в области определения оператора D_F существует функция (вектор) $\psi \neq 0$, принадлежащая L_2 , для которой выполняется равенство

$$\hat{F}\psi = F\psi. \quad (2.13)$$

Функция ψ в таком случае называется собственной функцией (собственным вектором) оператора \widehat{F} , соответствующей собственному значению F . Как показывается в математике, совокупность всех собственных значений оператора образует *дискретный спектр*. Множество всех собственных функций эрмитова оператора F обозначим через $\{\varphi_n\}$, а множество собственных значений — через $\{F_n\}$:

$$\widehat{F}\varphi_n(\xi) = F_n\varphi_n(\xi). \quad (2.14)$$

Если уравнению (2.13) удовлетворяет ограниченная функция $\chi_f(\xi)$, не принадлежащая пространству L_2 ,

$$\widehat{F}\chi_f(\xi) = f\chi_f(\xi), \quad (2.15)$$

то в этом случае, как показывается в математике, число f принадлежит *непрерывному спектру* оператора \widehat{F} . Соответствующая функция χ_f называется обобщенной собственной функцией, или функцией непрерывного спектра. Множество всех обобщенных собственных функций оператора \widehat{F} обозначим через $\{\chi_f\}$, а множество точек непрерывного спектра — через $\{f\}$. Совокупность точечного и непрерывного спектров называется *полным спектром* оператора. В функциональном анализе доказывается, что полный спектр $\{F_n\}$, $\{f\}$ эрмитова оператора лежит на вещественной оси. Вещественность спектра оператора любой физической величины находится в соответствии с требованием вещественности результата любого ее измерения.

Может оказаться, что различным собственным функциям φ_n соответствует одно и то же собственное значение. Такое собственное значение называется *вырожденным*, а количество соответствующих линейно независимых собственных функций называется кратностью вырождения этого собственного значения. Аналогичное положение может быть и в случае непрерывного спектра.

Всегда можно считать (см. Дополнение 2), что собственные функции образуют ортонормированный набор

$$\langle \varphi_k | \varphi_l \rangle = \delta_{kl}. \quad (2.16)$$

В функциональном анализе показывается, что функции непрерывного спектра всегда можно считать удовлетворяющими условию

$$\int \chi_f^*(\xi)\chi_{f'}(\xi) d\xi = \delta(f - f'), \quad (2.17)$$

которое аналогично условию (2.16) ортонормированности собственных функций. (Свойства дельта-функции Дирака $\delta(x)$ приведены в Дополнении 4.) Кроме того, любая обобщенная собственная функция χ_f ортогональна любой собственной функции φ_n :

$$\langle \varphi_n | \chi_f \rangle = 0. \quad (2.18)$$

Важной особенностью оператора физической величины по сравнению с произвольным эрмитовым оператором является то, что множество всех его собственных функций $\{\varphi_n\}$ и обобщенных собственных функций $\{\chi_f\}$ удовлетворяет равенству

$$\sum_{\{F_n\}} \varphi_n(\xi) \varphi_n^*(\xi') + \int df \chi_f(\xi) \chi_f^*(\xi') = \delta(\xi - \xi'), \quad (2.19)$$

которое аналогично условию (Д1.6), выражающему полноту набора векторов в L_2 . Соотношение (2.19) является критерием полноты набора векторов $\{\varphi_n\}$, $\{\chi_f\}$ в L_2 . Любую функцию $\psi \in L_2$ можно однозначно представить в виде

$$\psi(\xi) = \sum_{\{F_n\}} a_n \varphi_n(\xi) + \int_{\{f\}} df a_f \chi_f(\xi), \quad (2.20)$$

где суммирование производится по всем точкам дискретного спектра, а интегрирование — по всем точкам непрерывного спектра, причем в силу условий ортонормированности (2.16) и (2.17)

$$a_n = \langle \varphi_n | \psi \rangle, \quad a_f = \langle \chi_f | \psi \rangle. \quad (2.21)$$

В формулах (2.19) и (2.20) подразумевается, что каждому значению F_n или f может соответствовать несколько линейно независимых функций $\varphi_n(\xi)$ и $\chi_f(\xi)$. Соответствующие дополнительные индексы суммирования и интегрирования опущены, чтобы не загромождать формулы. Отметим, что a_n и a_f удовлетворяют условию нормировки

$$\sum_n |a_n|^2 + \int |a_f|^2 df = 1. \quad (2.22)$$

3. Третий постулат позволяет найти распределение вероятностей различных результатов измерений. Подставляя разложение (2.20) в (2.11), получаем

$$\bar{F} = \sum_{\{F_n\}} F_n |a_n|^2 + \int_{\{f\}} f |a_f|^2 df. \quad (2.23)$$

Из (2.23) следует, что если F_n — невырожденное собственное значение, то $|a_n|^2$ есть $\rho(F_n)$ — вероятность того, что в результате измерения физической величины F в состоянии $\psi(\xi, t)$ будет получено значение F_n . Если же F_n — вырожденное собственное значение с кратностью вырождения N , то в сумме (2.23) имеется N слагаемых с одним и тем же значением F_n . Тогда вероятность того, что в результате измерения будет получено значение F_n , есть

$$\rho(F_n) = \sum |a_n|^2 \equiv \sum |\langle \varphi_n | \psi \rangle|^2, \quad (2.24)$$

где суммирование производится по всем тем значениям n , для которых F_n одинаково. Аналогично из (2.23) следует, что плотность вероятности получить в результате измерения значение, лежащее в окрестности точки непрерывного спектра f , есть

$$\rho(f) = \sum |a_f|^2 \equiv \sum |\langle \chi_f | \psi \rangle|^2, \quad (2.25)$$

где, как и в (2.24), суммирование учитывает вырождение. Таким образом, из постулата о среднем значении физической величины следует, что распределение вероятностей результатов измерений этой величины в некотором состоянии ψ определяется коэффициентами (2.21) разложения ψ по собственным функциям оператора этой физической величины.

Из определения среднего значения (2.10) следует, что среднее значение не изменяется при умножении вектора состояния ψ на любое комплексное число с единичным модулем вида $e^{i\delta}$ (δ — любое действительное число). Эта неоднозначность имеет принципиальный характер и не может быть устранена. Однако она несущественна, потому что, как следует из (1.1), (2.24) и (2.25), не отражается на распределениях физических величин в этом состоянии.

Таким образом, волновая функция состояния физической системы полностью характеризует результаты измерений всевозможных физических величин, т.е. дает полное описание состояния. Вероятностный характер этого описания отражает существо физических законов, которым подчиняются квантовомеханические системы.

§ 3. Операторы важнейших физических величин

В квантовой механике постулируется, что оператором пространственной координаты частицы $\mathbf{r} = \{x, y, z\}$ является опе-

ратор умножения на \mathbf{r} , т. е.

$$\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}. \quad (3.1)$$

Оператором импульса частицы $\mathbf{p} = \{p_x, p_y, p_z\}$ является оператор

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla, \quad (3.2)$$

где $\nabla = \{\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z\}$, а константа \hbar выражается через постоянную Планка h :

$$\hbar = h/2\pi = 1,054 \times 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с}. \quad (3.3)$$

Оператор $\hat{A}\hat{B}$ называется *произведением* операторов \hat{A} и \hat{B} . Его областью определения является совокупность всех тех $\psi \in D_{\hat{B}}$, для которых $\hat{B}\psi \in D_{\hat{A}}$. Оператор $\hat{A}\hat{B}$ переводит вектор ψ в вектор

$$\hat{A}\hat{B}\psi \equiv \hat{A}(\hat{B}\psi).$$

Операторы $\hat{A}\hat{B}$ и $\hat{B}\hat{A}$, вообще говоря, различны, так как может не иметь место равенство

$$\hat{A}\hat{B}\psi = \hat{B}\hat{A}\psi.$$

Более того, вообще говоря, операторы $\hat{A}\hat{B}$ и $\hat{B}\hat{A}$ могут иметь различные области определения.

Назовем оператор

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (3.4)$$

коммутатором, если области определения операторов $\hat{A}\hat{B}$ и $\hat{B}\hat{A}$ совпадают. Если $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, то говорят, что операторы \hat{A} и \hat{B} коммутируют. Как мы увидим дальше, коммутаторы операторов физических величин играют важную роль в математическом аппарате квантовой механики.

Легко проверить, что коммутатор операторов $\hat{\mathbf{r}}$ и \mathbf{p} имеет следующее значение:

$$[\hat{r}_l, \hat{p}_k] = i\hbar\delta_{lk}, \quad l, k = (1, 2, 3). \quad (3.5)$$

Покажем, например, что

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar. \quad (3.6)$$

Для произвольной дифференцируемой функции $\psi(\mathbf{r}) \in L_2$ имеем

$$\begin{aligned} [\hat{x}, \hat{p}_x]\psi(\mathbf{r}) &= -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial x}\psi(x, y, z) - \frac{\partial}{\partial x}x\psi(x, y, z)\right) = \\ &= -i\hbar\left(x\frac{\partial\psi}{\partial x} - \psi(x, y, z) - x\frac{\partial\psi}{\partial x}\right) = i\hbar\psi(\mathbf{r}), \end{aligned}$$

т. е.

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

что эквивалентно соотношению (3.6).

В качестве оператора физической величины $f(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ принимается согласно (2.1) оператор

$$\hat{f} = \frac{1}{2}(f(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}) + f^+(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}})). \quad (3.7)$$

Например, оператор *кинетической энергии* частицы с массой μ есть

$$\hat{T} = \frac{\tilde{p}^2}{2\mu} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right). \quad (3.8)$$

Оператор *потенциальной энергии* частицы есть

$$\hat{V} = V(\hat{\mathbf{r}}, t). \quad (3.9)$$

Тогда для оператора *полной энергии* частицы в потенциальном поле получаем

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(\hat{\mathbf{r}}, t). \quad (3.10)$$

Оператор полной энергии системы называется гамильтонианом.

Легко видеть, что моменту импульса частицы $\mathbf{L} = [\mathbf{r} \times \mathbf{p}] = \{L_x, L_y, L_z\}$ следует сопоставить оператор

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right), \\ \hat{L}_y &= \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right), \\ \hat{L}_z &= \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right). \end{aligned} \quad (3.11)$$

Эти соотношения можно записать более компактно в следующем виде:

$$\widehat{L}_i = \sum_{k,l=1}^3 e_{ikl} \widehat{x}_k \widehat{p}_l = -i\hbar \sum_{k,l=1}^3 e_{ikl} x_k \frac{\partial}{\partial x_l}, \quad (3.12)$$

где $\{x, y, z\} \equiv \{x_1, x_2, x_3\}$, e_{ikl} — антисимметричный единичный тензор третьего ранга с компонентой $e_{123} = 1$.

Все введенные операторы эрмитовы в пространстве L_2 . Проверим, например, эрмитовость оператора импульса:

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | \widehat{p}_x | \psi_2 \rangle &= \int \psi_1^*(\mathbf{r}) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi_2(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} = \\ &= -i\hbar \left\{ \int \psi_1^*(x, y, z) [\psi_2(x, y, z)]_{x=-\infty}^{+\infty} dy dz - \right. \\ &\quad \left. - \int \psi_2(x, y, z) \frac{\partial}{\partial x} \psi_1^*(x, y, z) dx dy dz \right\} = \\ &= \left(\int \psi_2^*(\mathbf{r}) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi_1(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \right)^* = \langle \psi_2 | \widehat{p}_x | \psi_1 \rangle^*, \end{aligned}$$

так как $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \psi(x, y, z) = 0$, если $\psi \in L_2$. Мы получили

$$\langle \psi_1 | \widehat{p}_x | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | \widehat{p}_x | \psi_1 \rangle^*,$$

откуда в соответствии с определением (2.6) следует, что \widehat{p}_x — эрмитов оператор.

§ 4. Состояния с определенными значениями физических величин

В § 2 было показано, как находится распределение физической величины F в произвольном состоянии ψ . А существуют ли такие состояния, для которых распределение стягивается в одну точку, и результат измерения величины может быть предсказан с достоверностью? Очевидно, что это те и только те состояния ψ , для которых дисперсия величины F равна нулю.

Дисперсия есть среднее значение величины $(F - \overline{F})^2$, которой в соответствии с общим правилом (2.1) следует сопоставить оператор

$$\widehat{D}_F = (F - \overline{F})^2. \quad (4.1)$$

Среднее значение этой величины в искомом состоянии есть

$$\overline{D}_F = \langle \psi | (F - \overline{F})^2 | \psi \rangle = 0,$$

т. е.

$$\|(\widehat{F} - \overline{F})\psi\|^2 = 0.$$

Отсюда получаем

$$(\widehat{F} - \overline{F})\psi = 0,$$

т. е. искомыми являются состояния, которые описываются собственными векторами оператора \widehat{F} . Естественно, что в таких состояниях среднее значение равняется одному из собственных значений:

$$\overline{F} = F_n.$$

Существуют ли состояния, в которых несколько физических величин имеют определенные значения? Для ответа на этот вопрос важное значение имеет следующая теорема (Дополнение 5): необходимым и достаточным условием существования в L_2 общего полного набора собственных функций двух эрмитовых операторов \widehat{A} и \widehat{B} с чисто дискретными спектрами является коммутативность этих операторов. Следовательно, если операторы некоторых физических величин A и B с чисто дискретными спектрами коммутируют друг с другом, то в L_2 существует бесконечное множество линейно-независимых состояний φ_n , в каждом из которых обе эти величины имеют определенные значения:

$$\widehat{A}\varphi_n = A_n\varphi_n, \quad \widehat{B}\varphi_n = B_n\varphi_n. \quad (4.2)$$

Что можно сказать о состояниях, в которых более двух физических величин имеют определенные значения? Сколько таких величин? Очевидно, что, вообще говоря, их столько, сколько существует взаимно коммутирующих операторов физических величин. Однако не все эти величины будут независимыми: может оказаться, что некоторые из них будут функциями других. Будем называть набор *независимых* физических величин *полным* для данной системы, если операторы всех этих величин коммутируют между собой, и этот набор не может быть расширен. Соответствующий набор эрмитовых операторов также называется *полным*.

§ 5. Соотношение неопределенностей

Обратимся теперь к случаю, когда два оператора физических величин не коммутируют между собой:

$$[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0. \quad (5.1)$$

Из теоремы, изложенной в предыдущем параграфе, следует, что состояний, в которых каждая из этих физических величин имеет какое-то определенное значение, нет; лишь как исключение такие состояния могут встретиться в результате «пересечения» бесконечных полных наборов собственных функций каждого из операторов \hat{A} и \hat{B} . Другими словами, в любом состоянии по крайней мере одна из величин A и B имеет ненулевую дисперсию. В квантовой механике большое значение имеют соотношения, строго ограничивающие снизу произведения дисперсий физических величин, которым соответствуют некоммутирующие операторы. Примером такого соотношения является хорошо известное соотношение неопределенностей Гейзенберга для координаты и импульса частицы:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar/2. \quad (5.2)$$

Сейчас мы выведем соотношение неопределенностей в общем случае для двух произвольных некоммутирующих операторов, а затем получим из него соотношение (5.2).

Пусть A и B — две физические величины. Коммутатор их операторов всегда можно представить в виде (см. упражнение 1.4)

$$[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C}, \quad (5.3)$$

где \hat{C} — некоторый эрмитов оператор ($\hat{C}^+ = \hat{C}$). Введем операторы

$$\Delta\hat{A} = \hat{A} - \bar{A}, \quad \Delta\hat{B} = \hat{B} - \bar{B}, \quad (5.4)$$

где \bar{A} , \bar{B} — средние значения A и B в состоянии ψ . Эти операторы удовлетворяют перестановочному соотношению:

$$[\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}] = i\hat{C}. \quad (5.5)$$

Дисперсии величин A и B в состоянии ψ представим в виде

$$\begin{aligned} D_A &= \langle \psi | (\Delta\hat{A})^2 | \psi \rangle = \|\Delta\hat{A} \cdot \psi\|^2, \\ D_B &= \|\Delta\hat{B} \cdot \psi\|^2. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Покажем, что нормы векторов $\Delta\hat{A} \cdot \psi$ и $\Delta\hat{B} \cdot \psi$ удовлетворяют следующему неравенству:

$$\|\Delta\hat{A} \cdot \psi\| \times \|\Delta\hat{B} \cdot \psi\| \geq \frac{1}{2} |\langle \psi | \hat{C} | \psi \rangle|. \quad (5.7)$$

Действительно, для любых двух векторов выполняются соотношения

$$\begin{aligned} \|f\| \times \|g\| &\geq |\langle f | g \rangle|, \\ |\langle f | g \rangle| &\geq |\operatorname{Im} \langle f | g \rangle|. \end{aligned} \quad (5.8)$$

С другой стороны, имеем

$$\begin{aligned} \operatorname{Im} \langle \Delta\hat{A} \cdot \psi | \Delta\hat{B} \cdot \psi \rangle &= \frac{1}{2i} (\langle \Delta\hat{A} \cdot \psi | \Delta\hat{B} \cdot \psi \rangle - \langle \Delta\hat{A} \cdot \psi | \Delta\hat{B} \cdot \psi \rangle^*) = \\ &= \frac{1}{2i} (\langle \psi | \Delta\hat{A} \cdot \Delta\hat{B} | \psi \rangle - \langle \psi | \Delta\hat{B} \cdot \Delta\hat{A} | \psi \rangle^*) = \frac{1}{2} \langle \psi | \hat{C} | \psi \rangle = \frac{1}{2} \bar{C}, \end{aligned}$$

где \bar{C} — вещественное число, так как оператор \hat{C} эрмитов.

Таким образом,

$$D_A \cdot D_B \geq (\bar{C}/2)^2, \quad (5.9)$$

т. е. произведение дисперсий любых двух физических величин A и B в произвольном состоянии в любой момент времени ограничено снизу числом $(\bar{C})^2/4$. Неравенство (5.9) называется *соотношением неопределенностей* для величин A и B .

Особенно интересны случаи, когда коммутатор есть некоторая (чисто мнимая) константа, отличная от нуля:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = iK, \quad K \neq 0; \quad (5.10)$$

тогда

$$D_A \cdot D_B \geq \frac{1}{4} K^2 > 0, \quad \text{т. е. } D_A > 0, \quad D_B > 0. \quad (5.11)$$

Следовательно, в этом случае в L_2 не только не существует состояний, в которых величины A и B имели бы одновременно определенные значения, но даже не существует состояний, в которых хотя бы одна из них имела определенное значение.

Примером таких величин являются координата x и импульс p_x частицы. Согласно (3.6), коммутатор операторов \hat{x} и \hat{p}_x есть

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar. \quad (5.12)$$

Следовательно,

$$D_x \cdot D_{p_x} \geq \frac{1}{4} \hbar^2 > 0, \quad (5.13)$$

т. е. в L_2 не существует состояний, в которых координата частицы и соответствующая компонента ее импульса могут иметь одновременно исчезающие дисперсии. При этом чем точнее локализована некоторая координата частицы, тем больше минимальная неопределенность соответствующей компоненты ее импульса, и наоборот.

Вводя обозначения

$$\Delta x \equiv (D_x)^{1/2}, \quad \Delta p \equiv (D_{p_x})^{1/2},$$

можем записать (5.13) в форме (5.2).

Упражнения к лекции 1

1.1. Пусть \hat{A} , \hat{B} , \hat{C} , ..., \hat{F} — некоторые линейные операторы.

Доказать соотношение (Д2.8)

$$(\hat{A}\hat{B}\hat{C}\dots\hat{F})^+ = \hat{F}^+ \dots \hat{C}^+ \hat{B}^+ \hat{A}^+.$$

1.2. Найти операторы, эрмитово сопряженные следующим операторам:

$$\text{а) } d/dx, \quad \text{б) } xd/dx, \quad \text{в) } \hat{p}_x d/dx, \quad \text{г) } x\hat{p}_x.$$

1.3. Доказать унитарность оператора $e^{i\hat{A}}$, если \hat{A} — эрмитов оператор.

1.4. Показать, что коммутатор любых двух эрмитовых операторов \hat{A} и \hat{B} всегда может быть представлен в виде

$$[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C},$$

где \hat{C} — некоторый эрмитов оператор.

1.5. Показать, что произведение двух эрмитовых операторов \hat{A} и \hat{B} всегда можно представить в виде

$$\hat{A}\hat{B} = \hat{C} + \hat{D},$$

где \hat{C} — эрмитов оператор, а \hat{D} удовлетворяет соотношению $\hat{D}^+ = -\hat{D}$. Найти \hat{C} и \hat{D} .

1.6. Волновая функция основного состояния атома водорода имеет вид

$$\psi(\mathbf{r}) = A \exp(-r/a),$$

где $a = \hbar^2/\mu e^2$, μ — масса электрона, e — его заряд, A — нормировочная константа. Определить A и найти среднее значение потенциальной энергии взаимодействия электрона с ядром

$$V = -e^2/r$$

в этом состоянии.

1.7. Доказать перестановочные соотношения:

а) $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z,$

б) $[\hat{L}_i, \hat{L}_k] = i\hbar \sum_l e_{ikl} \hat{L}_l,$

в) $[\hat{L}_i, \hat{\mathbf{L}}^2] = 0,$

г) $[\hat{L}_i, \hat{r}_k] = i\hbar \sum_l e_{ikl} \hat{r}_l,$

д) $[\hat{L}_i, \hat{p}_k] = i\hbar \sum_l e_{ikl} \hat{p}_l,$

е) $[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{r}_i] = 2i\hbar[(\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}})\hat{r}_i - \hat{\mathbf{r}}^2\hat{p}_i],$

ж) $[\hat{\mathbf{L}}^2, p_i] = 2i\hbar[\hat{\mathbf{p}}^2\hat{r}_i - (\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}})\hat{p}_i].$

1.8. Упростить следующие коммутаторы:

а) $[\hat{p}_x, f(x, y, z)],$ б) $[\hat{p}_x, x^n],$ в) $[x, \hat{T}],$ г) $[\hat{p}_x, [f(x, y, z), \hat{p}_x]].$

1.9. Показать, что операторы квадрата момента количества движения $\hat{\mathbf{L}}^2$ и его проекции на оси x, y, z в сферических координатах имеют вид

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

$$\hat{L}_x = i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right),$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg} \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right),$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

1.10. Показать, что собственные значения и собственные функции оператора \widehat{L}_z в сферических координатах имеют вид

$$L_z = m\hbar, \\ \psi_m(\varphi) = A \exp(im\varphi),$$

где $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Найти нормировочную константу.

1.11. Найти собственные значения и собственные функции оператора \widehat{L}_z^2 .

ЛЕКЦИЯ 2

§ 6. Уравнение Шредингера

Мы выяснили, как, зная волновую функцию состояния $\psi(\xi, t)$, определить распределения различных физических величин в этом состоянии. Однако до сих пор остался открытым вопрос о том, в каких же состояниях $\psi \in L_2$ может находиться данная физическая система. В квантовой механике постулируется, что она может находиться в тех и только тех состояниях, волновые функции которых удовлетворяют условию

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\xi, t)}{\partial t} = \widehat{H} \psi(\xi, t), \quad (6.1)$$

где \widehat{H} — гамильтониан данной системы. Это условие представляет собой линейное однородное дифференциальное уравнение относительно волновой функции $\psi(\xi, t)$. Оно называется *уравнением Шредингера*, или *волновым уравнением*. Вместе с начальным условием уравнение Шредингера однозначно определяет состояние системы в любой момент времени.

Пусть $\psi_1(\xi, t)$ и $\psi_2(\xi, t)$ — два произвольных решения Шредингера. Ввиду его линейности и однородности любая линейная комбинация этих функций

$$\psi(\xi, t) = \alpha\psi_1(\xi, t) + \beta\psi_2(\xi, t)$$

является решением. Следовательно, произвольная линейная комбинация волновых функций любых состояний системы является волновой функцией некоторого возможного состояния этой системы. Это утверждение называется *принципом суперпозиции состояний*.

Если гамильтониан системы \hat{H} не зависит от времени, формально можно записать решение уравнения Шредингера в виде

$$\psi(\xi, t) = \hat{U}(t, t_0)\psi(\xi, t_0), \quad (6.2)$$

где

$$\hat{U}(t, t_0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H} \cdot (t - t_0)\right) \equiv \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H} \cdot t\right)^k \quad (6.3)$$

есть *оператор эволюции* системы, а $\psi(\xi, t_0)$ — волновая функция при $t = t_0$, играющая роль начального условия. Однако обычно вычисление правой части выражения (6.2) является более сложной задачей, чем решение дифференциального уравнения (6.1).

§ 7. Уравнение Шредингера для одной частицы. Уравнение непрерывности

Гамильтониан системы, состоящей из одной частицы с массой μ , которая движется в некотором постоянном потенциальном поле $V(\mathbf{r})$, имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(\mathbf{r}). \quad (7.1)$$

В этом случае уравнение Шредингера представляет собой дифференциальное уравнение в частных производных первого порядка по времени и второго порядка по пространственным координатам:

$$i\hbar\frac{\partial\psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right)\psi(\mathbf{r}, t). \quad (7.2)$$

Поскольку это уравнение содержит вторые производные по координатам и должно выполняться во всех точках пространства, волновая функция $\psi(\mathbf{r}, t)$ и ее первые производные по координатам должны быть непрерывны во всем пространстве, включая все поверхности разрыва потенциала $V(\mathbf{r})$, если таковые имеются.

Волновая функция $\psi(\mathbf{r}, t)$ однозначно определяется уравнением Шредингера, если она задана во всем пространстве при $t = 0$ и является квадратично интегрируемой:

$$\int |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3\mathbf{r} = 1. \quad (7.2a)$$

Покажем, что все решения уравнения (7.2) удовлетворяют некоторому другому уравнению, которое аналогично уравнению непрерывности в электродинамике или механике сплошных сред.

Проводя комплексное сопряжение уравнения (7.2), получаем

$$-i\hbar \frac{\partial \psi^*(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi^*(\mathbf{r}, t). \quad (7.3)$$

Умножим уравнение (7.2) на $\psi^*(\mathbf{r}, t)$, а (7.3) — на $\psi(\mathbf{r}, t)$ и вычтем из первого результата второй:

$$\begin{aligned} i\hbar \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right) &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} (\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*) = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla \cdot (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*). \end{aligned}$$

Введем сюда плотность распределения координат

$$\rho(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (7.4)$$

и некоторый вектор

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{\hbar}{2\mu i} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*). \quad (7.5)$$

Получаем искомое уравнение

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (7.6)$$

Поскольку $\partial \rho(\mathbf{r}, t) / \partial t$ есть скорость изменения вероятности обнаружить частицу в окрестности точки \mathbf{r} , то из уравнения (7.6) следует, что вектор $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ имеет смысл плотности тока вероятности.

Уравнение (7.6) по аналогии с соответствующим классическим уравнением называется *уравнением непрерывности*.

§ 8. Изменение средних значений физических величин со временем. Интегралы движения

Пусть $\overline{F}(t)$ есть среднее значение некоторой физической величины F в состоянии $\psi(\xi, t)$:

$$\overline{F}(t) = \int \psi^*(\xi, t) \widehat{F}(t) \psi(\xi, t) d\xi.$$

Эта величина зависит от времени t по двум причинам: 1) волновая функция состояния $\psi(\xi, t)$ изменяется со временем в соответствии с уравнением Шредингера; 2) оператор \hat{F} может явно зависеть от времени.

Найдем скорость изменения среднего значения $\bar{F}(t)$:

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{F}(t)}{dt} &= \int \frac{\partial \psi^*(\xi, t)}{\partial t} \hat{F}(t) \psi(\xi, t) d\xi + \\ &+ \int \psi^*(\xi, t) \frac{\partial \hat{F}(t)}{\partial t} \psi(\xi, t) d\xi + \int \psi^*(\xi, t) \hat{F}(t) \frac{\partial \psi(\xi, t)}{\partial t} d\xi. \end{aligned}$$

Из уравнения Шредингера имеем

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \hat{H} \psi.$$

Используя это значение производной, получаем

$$\frac{d\bar{F}}{dt} = \left\langle \psi \left| \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [\hat{F}, \hat{H}] \right| \psi \right\rangle.$$

Мы видим, что скорость изменения среднего значения $\bar{F}(t)$ можно вычислить по общей формуле (2.11) для среднего значения с помощью оператора

$$\frac{d\hat{F}}{dt} = \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [\hat{F}, \hat{H}], \quad (8.1)$$

который мы назовем *оператором скорости изменения физической величины F* .

Тогда получаем

$$\frac{d\bar{F}}{dt} = \left\langle \psi \left| \frac{d\hat{F}}{dt} \right| \psi \right\rangle. \quad (8.2)$$

Если \hat{F} не зависит явно от времени и коммутирует с гамильтонианом системы \hat{H} , то среднее значение величины F сохраняется во времени в любом состоянии ψ . Такие величины называются *сохраняющимися*, или *интегралами движения для данной системы*.

Нам редко придется иметь дело с физическими величинами, операторы которых явно зависят от времени. Операторы таких величин, как координата, импульс, момент количества движения,

энергия, не зависят, как мы видели, от времени. Для таких операторов условие сохранения физической величины F сводится к требованию коммутативности ее оператора с гамильтонианом системы:

$$[\hat{F}, \hat{H}] = 0. \quad (8.3)$$

Подчеркнем, что, как и в классической механике, одна и та же физическая величина F в одних условиях может быть интегралом движения, а в других — нет. Например, если частица движется в сферически симметричном потенциальном поле, то квадрат ее момента количества движения и все три компоненты вектора момента сохраняются. Если же эта частица движется в поле, обладающем лишь осевой симметрией, то из всех названных величин сохраняется только проекция момента на ось симметрии поля (см. упражнения 2.5 и 2.6).

При свободном движении частицы, т.е. когда потенциальная энергия постоянна, сохраняются все три компоненты импульса. В то же время координата частицы никогда не сохраняется (упр. 1.8, в).

Можно доказать, что в любом состоянии распределение любой сохраняющейся величины не меняется со временем (упр. 2.9).

§ 9. Стационарные состояния

Если гамильтониан системы не зависит явно от времени, то из (8.3) следует, что полная энергия является интегралом движения. Состояния, в которых энергия имеет определенное значение, называются *стационарными*. Следовательно, стационарные состояния системы описываются собственными функциями оператора полной энергии (гамильтониана):

$$\hat{H}\psi_E(\xi, t) = E\psi_E(\xi, t). \quad (9.1)$$

Тогда уравнение Шредингера (6.1) для $\psi_E(\xi, t)$ принимает вид

$$i\hbar \frac{\partial \psi_E(\xi, t)}{\partial t} = E\psi_E(\xi, t).$$

Определяя константу интегрирования из начального условия, получаем решение этого уравнения:

$$\psi_E(\xi, t) = \psi_E(\xi, t = 0) \exp(-i/\hbar Et). \quad (9.2)$$

Введем новую функцию

$$\psi_E(\xi) \equiv \psi_E(\xi, t = 0),$$

которая не зависит от времени и удовлетворяет уравнению (9.1):

$$\hat{H}\psi_E(\xi) = E\psi_E(\xi). \quad (9.3)$$

Это уравнение для волновой функции стационарного состояния называют иногда *стационарным уравнением Шредингера*.

Мы видим, что волновая функция любого стационарного состояния зависит от времени по гармоническому закону, причем частота осцилляций однозначно определяется энергией состояния:

$$\psi_E(\xi, t) = \psi_E(\xi) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right). \quad (9.4)$$

Стационарные состояния обладают рядом важных свойств, отличающих их от других возможных состояний квантовых систем. Например, плотность распределения обобщенных координат не зависит от времени:

$$\rho_E(\xi, t) = |\psi_E(\xi, t)|^2 = |\psi_E(\xi, t = 0)|^2 = |\psi_E(\xi)|^2. \quad (9.5)$$

Также не зависит от времени распределение (и, конечно, среднее значение) любой физической величины, оператор которой не зависит явно от времени. Действительно, пусть $\{\varphi_k\}_1^\infty$ есть полный набор собственных функций оператора некоторой физической величины F . Тогда плотность распределения этой величины в стационарном состоянии $\psi_E(\xi, t)$ в соответствии с (2.24) есть

$$\rho_E(F) = \sum_{F_k=F} |\langle \varphi_k | \psi_E(\xi, t) \rangle|^2,$$

где суммирование производится по всем тем собственным функциям φ_k , для которых F_k имеет заданное значение F . Подставляя сюда $\psi_E(\xi, t)$ из (9.2):

$$\rho_E(F) = \sum_{F_k=F} |\langle \varphi_k | \psi_E(\xi) \rangle|^2, \quad (9.6)$$

видим, что зависимость от времени отсутствует.

Подчеркнем, что задача нахождения волновых функций стационарных состояний системы относится к классу задач на собственные значения. Уравнение (9.3) имеет решения лишь при

определенных значениях E , образующих спектр гамильтониана \hat{H} , или энергетический спектр системы.

Совокупность всех собственных функций и обобщенных собственных функций гамильтониана образует полный набор, по которому может быть разложена произвольная функция из L_2 .

§ 10. О нахождении волновых функций нестационарных состояний

Пусть в момент времени $t = 0$ система находится в состоянии, которое описывается волновой функцией $\Phi(\xi)$. Если эта функция совпадает с одной из собственных функций $\psi_E(\xi)$ гамильтониана системы, то это значит, что система находится в стационарном состоянии с энергией E . При этом изменение волновой функции со временем определяется уже известным гармоническим законом (9.2).

Пусть теперь $\Phi(\xi)$ не есть собственная функция гамильтониана. Как в этом случае найти волновую функцию системы $\psi(\xi, t)$ при $t > 0$?

Функция $\psi(\xi, t)$ должна удовлетворять как уравнению Шредингера (6.1), так и начальному условию:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\xi, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(\xi, t), \quad (10.1)$$

$$\psi(\xi, 0) = \Phi(\xi). \quad (10.2)$$

Воспользуемся тем, что множество всех функций стационарных состояний системы вместе со всеми обобщенными собственными функциями гамильтониана системы (как множество всех собственных и обобщенных собственных функций эрмитова оператора) представляет собой полный набор. Поэтому любое решение уравнения Шредингера можно представить в виде разложения по этому набору:

$$\psi(\xi, t) = \sum_n c_n \psi_{\varepsilon_n}(\xi) e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon_n t} + \int C(\varepsilon) \psi_\varepsilon(\xi) e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon t} d\varepsilon, \quad (10.3)$$

$$\hat{H} \psi_{\varepsilon_n}(\xi) = \varepsilon_n \psi_{\varepsilon_n}(\xi), \quad (10.4)$$

$$\hat{H} \psi_\varepsilon(\xi) = \varepsilon \psi_\varepsilon(\xi), \quad (10.5)$$

а c_n и $C(\varepsilon)$ — некоторые числа. В справедливости разложения (10.3) легко убедиться, подставив его в (10.1).

Потребуем, чтобы функция (10.3) удовлетворяла начальному условию (10.2):

$$\sum_n c_n \psi_{\varepsilon_n}(\xi) + \int C(\varepsilon) \psi_\varepsilon(\xi) d\varepsilon = \Phi(\xi). \quad (10.6)$$

Отсюда находим коэффициенты разложения c_n и $C(\varepsilon)$:

$$c_n = \langle \psi_{\varepsilon_n} | \Phi \rangle = \int \psi_{\varepsilon_n}^*(\xi) \Phi(\xi) d\xi, \quad (10.7)$$

$$C(\varepsilon) = \langle \psi_\varepsilon | \Phi \rangle = \int \psi_\varepsilon^*(\xi) \Phi(\xi) d\xi. \quad (10.8)$$

Таким образом, соотношения (10.3), (10.7) и (10.8) дают решение уравнения (10.1) с начальным условием (10.2).

Иногда оказывается удобным представить решение этой задачи в несколько ином виде. Для этого подставим (10.7) и (10.8) в (10.3) и поменяем местами интегрирование по ξ и суммирование (интегрирование) по энергетическому спектру:

$$\begin{aligned} \psi(\xi, t) = \int d\xi' \left(\sum_n \psi_{\varepsilon_n}(\xi) \psi_{\varepsilon_n}^*(\xi') e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon_n t} + \right. \\ \left. + \int \psi_\varepsilon(\xi) \psi_\varepsilon^*(\xi') e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon t} d\varepsilon \right) \Phi(\xi'). \quad (10.9) \end{aligned}$$

Введем новую функцию:

$$G(\xi, \xi', t) \equiv \sum_n \psi_{\varepsilon_n}(\xi) \psi_{\varepsilon_n}^*(\xi') e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon_n t} + \int \psi_\varepsilon(\xi) \psi_\varepsilon^*(\xi') e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon t} d\varepsilon. \quad (10.10)$$

Эта функция называется *функцией Грина* для уравнения (10.1). Она не зависит от начального состояния системы и определяется только ее гамильтонианом. С помощью функции Грина решение уравнения Шредингера (10.1) с начальным условием (10.2) представляется в соответствии с (10.9) в виде

$$\psi(\xi, t) = \int G(\xi, \xi', t) \Phi(\xi') d\xi'. \quad (10.11)$$

Легко проверить, что функция Грина (10.10) удовлетворяет

соотношениям

$$i\hbar \frac{\partial G(\xi, \xi', t)}{\partial t} = \hat{H}G(\xi, \xi', t), \quad (10.12)$$

$$G(\xi, \xi', 0) = \delta(\xi - \xi'). \quad (10.13)$$

В § 8 мы отметили, что в любом состоянии распределение любой сохраняющейся величины не меняется со временем. Сейчас мы можем легко доказать это утверждение для распределения энергии. Действительно, согласно (10.3) вероятность того, что в произвольном состоянии $\psi(\xi, t)$ энергия имеет значение ε_n , в соответствии с (2.24) есть:

$$\rho(\varepsilon_n) = \left| c_n e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon_n t} \right|^2 = |c_n|^2, \quad (10.14)$$

т. е. не зависит от времени. Неопределенность энергии в нестационарном состоянии не означает, конечно, что энергия в этом состоянии не сохраняется. Она сохраняется в среднем; кроме того, как мы только что показали, сохраняется распределение энергии.

Упражнения к лекции 2

2.1. Показать, что нормировка волновой функции, удовлетворяющей уравнению Шредингера, не изменяется со временем.

2.2. Показать, что операторы скорости и ускорения частицы, движущейся в поле с потенциальной энергией $V(\mathbf{r})$, могут быть представлены в виде

$$\hat{\mathbf{v}} = \hat{\mathbf{p}}/\mu, \quad \hat{\mathbf{a}} = -\text{grad } V(\mathbf{r})/\mu,$$

где μ — масса частицы, $\hat{\mathbf{p}}$ — оператор ее импульса.

2.3. Показать, что гамильтониан свободной частицы в сферических координатах имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \hat{\Lambda},$$

где

$$\hat{\Lambda} = \frac{1}{\sin \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right),$$

μ — масса частицы.

2.4. Показать, что вектор плотности тока вероятности в сферических координатах имеет следующие компоненты:

$$j_k = \frac{\hbar}{2\mu i} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial r} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial r} \right),$$

$$j_\theta = \frac{\hbar}{2\mu i r} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial \theta} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial \theta} \right),$$

$$j_\varphi = \frac{\hbar}{2\mu i r \sin \theta} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial \varphi} \right).$$

2.5. Частица движется в сферически симметричном поле. Из приведенных ниже физических величин выбрать интегралы движения:

$$p, \quad T = \frac{P^2}{2\mu}, \quad L, \quad L^2, \quad r^2, \quad (rp).$$

2.6. Частица движется в поле с осевой симметрией. Из приведенных в упражнении 2.5 физических величин выбрать интегралы движения.

2.7. Частица находится в состоянии, описываемом в сферических координатах волновой функцией

$$\psi(\mathbf{r}) = R(r) \cos^2 \varphi,$$

где $R(r)$ — некоторая квадратично интегрируемая функция. Найти распределение проекции момента количества движения на ось z .

2.8. Используя волновую функцию из упражнения 1.6, найти среднее значение кинетической энергии электрона в основном состоянии атома водорода (движением ядра пренебречь).

2.9. Доказать, что в любом состоянии распределение любой сохраняющейся величины не меняется со временем.

2.10. Построить оператор плотности распределения координаты частицы, движущейся в заданном поле.

2.11. То же для оператора плотности тока.

ЛЕКЦИЯ 3

§ 11. Линейный гармонический осциллятор. Стационарные состояния

Рассмотрим одну из простейших механических систем — частицу с массой μ , движущуюся в одномерном поле с потенциальной энергией

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2. \quad (11.1)$$

Из классической механики известно, что частица, находящаяся в таком поле, совершает гармоническое колебательное движение вдоль оси x относительно точки $x = 0$ с частотой

$$\omega = (k/\mu)^{1/2}, \quad (11.2)$$

т. е. координата частицы в момент времени t есть

$$x = a \cos(\omega t + \varphi), \quad (11.3)$$

где a — амплитуда колебаний, φ — фаза колебаний при $t = 0$. При этом полная энергия частицы есть

$$E = \frac{1}{2}\mu\omega^2 a^2, \quad (11.4)$$

т. е. при фиксированных μ и k она определяется амплитудой a и не зависит от начальной фазы φ .

Решение этой же задачи в квантовой механике состоит в нахождении всех функций, удовлетворяющих уравнению Шредингера (6.1) и соответствующим начальным условиям.

Начнем с нахождения тех решений уравнения Шредингера, которые описывают стационарные состояния. В общем случае для этого надо найти все решения стационарного уравнения Шредингера (9.1), принадлежащие области определения гамильтониана \hat{H} в пространстве L_2 . В нашем случае волновые функции $\psi(x)$ зависят только от переменной x , а гамильтониан \hat{H} согласно (3.10), (11.1) и (11.2) имеет вид

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2. \quad (11.5)$$

Отметим, что уравнение (9.1) инвариантно относительно изменения начала отсчета полной и потенциальной энергии. Поэтому начало отсчета энергии можно выбирать исходя из соображений математического удобства. Мы совместим его с минимумом потенциальной энергии $V(0) = 0$.

Таким образом, наша задача сводится к решению одномерного уравнения

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E - \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 \right) \psi(x) = 0. \quad (11.6)$$

Для этого удобно ввести безразмерные величины

$$\xi = \frac{x}{b}, \quad \varepsilon = \frac{E}{E_0}, \quad (11.7)$$

где

$$b = \left[\frac{\hbar}{(\mu\omega)} \right]^{1/2}, \quad E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}. \quad (11.8)$$

Будем искать решение уравнения (11.6) в виде

$$\psi(x) = v(\xi) \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right), \quad (11.9)$$

где $v(\xi)$ — некоторая непрерывная функция, имеющая непрерывную производную и удовлетворяющая условию квадратичной интегрируемости $\psi(x)$. Подставляя (11.9) в (11.6), получаем для $v(\xi)$ уравнение

$$v''(\xi) - 2\xi v'(\xi) + (\varepsilon - 1)v(\xi) = 0. \quad (11.10)$$

Будем искать решение этого уравнения в виде полинома

$$v(\xi) = \sum_{k=0}^n a_k \xi^k. \quad (11.11)$$

Подставляя (11.11) в (11.10), получаем

$$a_{k+2} = \frac{2k+1-\varepsilon}{(k+1)(k+2)} a_k. \quad (11.12)$$

Это есть рекуррентное соотношение для коэффициентов искомого многочлена $v(\xi)$. Задавая произвольно значения a_0 и a_1 , получаем все остальные коэффициенты a_2, a_3, \dots, a_n . Величины a_0 и a_1

здесь играют роль констант интегрирования дифференциального уравнения 2-го порядка (11.10). Определим их из условий, которым должна удовлетворять функция $\psi(x)$, следовательно, и $v(\xi)$.

Одним из них является квадратичная интегрируемость функции $\psi(x)$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1. \quad (11.13)$$

Покажем, что это условие выполняется только в том случае, когда ряд (11.11) содержит конечное количество членов. Для доказательства от противного предположим, что ряд (11.11) с коэффициентами, удовлетворяющими условию (11.12), бесконечен. Поскольку ε есть некоторое конечное число, то остаток ряда будет знакопостоянным и при больших значениях k будет сходиться к остатку степенного ряда функции

$$e^{\xi^2} = \sum_{k=0,2,4,\dots}^{\infty} \frac{1}{(k/2)!} \xi^k. \quad (11.14)$$

Действительно, из (11.12) имеем

$$\frac{a_{k+2}}{a_k} \rightarrow \frac{2}{k} \quad \text{при} \quad k \rightarrow \infty,$$

что совпадает с отношением соответствующих коэффициентов ряда (11.14). Следовательно,

$$v(\xi) \rightarrow \exp(\xi^2) \quad \text{при} \quad \xi \rightarrow \infty,$$

$$\psi(x) = v(\xi) \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right) \rightarrow \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{b}\right)^2\right) \quad \text{при} \quad x \rightarrow \pm\infty,$$

т. е. $\psi(x)$ не является квадратично интегрируемой. Поэтому константы интегрирования a_0 и a_1 должны быть выбраны такими, чтобы ряд (11.11) содержал конечное количество членов.

Пусть $a_n \xi^n$ будет последним членом ряда, т. е.

$$a_n \neq 0, \quad a_k = 0 \quad \text{при} \quad k > n. \quad (11.15)$$

В частности, для $k = n + 2$ получаем

$$a_{n+2} = \frac{2n+1-\varepsilon}{(n+1)(n+2)} a_n = 0,$$

откуда

$$2n + 1 - \varepsilon = 0,$$

т. е. для того, чтобы ряд (11.11) был полиномом степени n , необходимо, чтобы собственное значение ε удовлетворяло соотношению

$$\varepsilon = 2n + 1. \quad (11.16)$$

Согласно (11.15) для $k = n + 1$ имеем

$$a_{n+1} = 0.$$

Отсюда в соответствии с (11.12) и (11.16) следует, что

$$a_{n-1} = 0.$$

Используя рекуррентное соотношение (11.12), последовательно получаем: $a_{n-3} = 0$, $a_{n-5} = 0$, ..., $a_0 = 0$ при нечетном n или $a_{n-3} = 0$, $a_{n-5} = 0$, ..., $a_1 = 0$ при четном n . Следовательно, другим необходимым условием конечности ряда (11.11) является:

$$\begin{aligned} a_0 &= 0, & \text{если } n \text{ нечетно,} \\ a_1 &= 0, & \text{если } n \text{ четно.} \end{aligned} \quad (11.17)$$

Нетрудно видеть, что совокупность условий (11.16) и (11.17) является достаточным условием конечности ряда (11.11), т. е. квадратичной интегрируемости функции (11.9). Таким образом, остается одна произвольная константа (a_0 при четном n и a_1 при нечетном n). Это находится в соответствии с инвариантностью решений однородного уравнения (11.6) относительно операции умножения на произвольное число. Если выбрать $a_n = 2^n$, то полином

$$v(\xi) = \sum_{k=0}^n a_k \xi^k,$$

коэффициенты которого удовлетворяют всем наложенным выше условиям, совпадает с полиномом Эрмита $H_n(\xi)$ (см. Дополнение 6).

Итак, наша задача на собственные значения (11.6) имеет решения

$$\psi_n(x) = c_n H_n\left(\frac{x}{b}\right) \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{b}\right)^2\right), \quad (11.18)$$

соответствующие собственным значениям

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (11.19)$$

Таким образом, спектр гамильтониана линейного гармонического осциллятора представляет собой эквидистантную систему энергетических уровней, причем минимальное значение энергии есть $E_0 = \hbar\omega/2$, а расстояние между соседними уровнями равняется $\hbar\omega$. Нормируя собственные функции $\psi_n(x/b)$ на единицу, получим

$$c_n = (2^n n! \pi^{1/2} b)^{-1/2}. \quad (11.20)$$

Теперь видно, что, получив уравнение (11.10), мы могли бы и не проводить дальнейших выкладок, а, сославшись на математику, сразу записать условие (11.16) и выразить решение этого хорошо известного в теории специальных функций уравнения через полиномы Эрмита. В дальнейшем всякий раз, решая задачу на собственные значения гамильтониана, подобную рассмотренной сейчас, мы так и будем поступать.

Нормированные волновые функции первых трех стационарных состояний линейного гармонического осциллятора имеют вид:

$$\psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{b\sqrt{\pi}}} \exp(-x^2/(2b^2)), \quad (11.21)$$

$$\psi_1(x) = \frac{1}{\sqrt{2b\sqrt{\pi}}} \frac{2x}{b} \exp(-x^2/(2b^2)), \quad (11.22)$$

$$\psi_2(x) = \frac{1}{\sqrt{2b\sqrt{\pi}}} \left(\frac{2x^2}{b^2} - 1 \right) \exp(-x^2/(2b^2)). \quad (11.23)$$

Отметим, что количество узлов функции $\psi_n(\xi)$ есть n , т. е. чем больше энергия состояния, тем сильнее осциллирует волновая функция. Графики первых трех функций приведены на рис. 1.

Плотность распределения вероятности обнаружить частицу в окрестности точки x в соответствии с (1.2) есть $\rho_n(x) = |\psi_n(x)|^2$.

На рис. 2 представлены графики этой функции для $n = 0, 1, 2, 10$.

Найденный набор функций $\{\psi_n(x)\}_0^\infty$ является ортонормированным:

$$\langle \psi_n | \psi_m \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x) \psi_m(x) dx = \delta_{nm}, \quad (11.24)$$

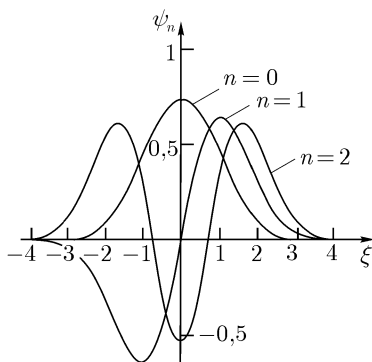


Рис. 1. Волновая функция $\psi_n(\xi)$ линейного гармонического осциллятора при $n = 0, 1, 2$

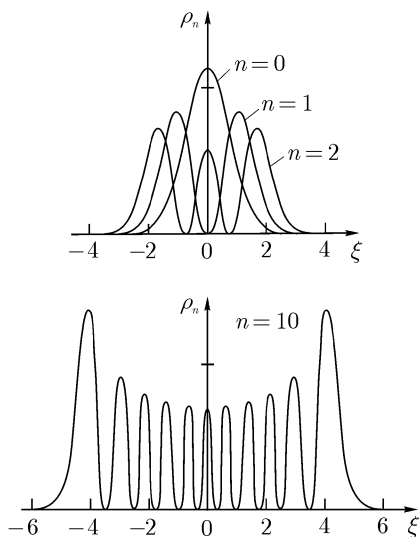


Рис. 2. Плотность $\rho_n(\xi)$ координатного распределения линейного гармонического осциллятора при $n = 0, 1, 2, 10$

как этого требует общая теорема, доказанная в Дополнении 2. Правильность этого соотношения легко проверить непосредственно, используя ортонормированность полиномов Эрмита (6). Так-

же можно доказать, что этот набор является полным в пространстве L_2 , т. е. мы нашли все собственные векторы оператора \hat{H} , а его непрерывный спектр пуст. Условие полноты набора $\{\psi_n\}_0^\infty$ в соответствии с (1) можно записать в виде

$$\sum_{n=0}^{\infty} \psi_n(x) \psi_n^*(x') = \delta(x - x'). \quad (11.25)$$

Теперь подведем итоги и сравним полученные результаты с теми, которые были приведены в начале параграфа для классического линейного гармонического осциллятора.

1. В стационарном состоянии полная энергия квантового осциллятора в отличие от классического не может быть произвольной, а «квантуется»; она должна удовлетворять соотношению (11.19). Энергию $\hbar\omega$ можно рассматривать как величину кванта колебаний и считать, что в состоянии с энергией E_n имеется n квантов.

2. Минимальное значение $E_0 = \hbar\omega/2$ лежит выше минимума потенциальной энергии $V = 0$ («нулевые колебания» осциллятора).

3. Квантовая частица может заходить за классические «точки поворота» $x = \pm x_n$, определяемые условием $V(x_n) = E_n$, т. е. находиться в тех областях пространства, где движение классической частицы с такой же полной энергией запрещено. Однако вероятность пребывания частицы в этих областях очень быстро убывает по мере удаления от области, разрешенной для классического движения. Классическое движение строго финитно. Что же касается квантового осциллятора, то его движение можно считать финитным только условно.

4. Каждому энергетическому уровню E_n соответствует только одно состояние (11.18), т. е. спектр гармонического осциллятора невырожден.

5. Полином Эрмита $H_n(\xi)$ при четном значении n содержит только четные степени аргумента, а при нечетном n — только нечетные степени. Поэтому все состояния с четными (нечетными) n описываются четными (нечетными) волновыми функциями.

В следующем параграфе мы специально рассмотрим вопрос о четности волновой функции. А сейчас остановимся на заключении, которое сформулировано в пункте 4. Мы покажем, что этот результат не случаен и в то же время не связан с какими-либо специфическими особенностями осциллятора. Оказывается, что при одномерном движении частицы собственные значения гамильтониана невырождены всегда, независимо от вида потенциала $V(x)$.

Докажем это утверждение от противного.

Допустим, что некоторое собственное значение E является вырожденным и ему соответствуют две линейно независимые функции $\psi_1(x)$ и $\psi_2(x)$:

$$\psi_1''(x) + \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)(E - V(x))\psi_1(x) = 0,$$

$$\psi_2''(x) + \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)(E - V(x))\psi_2(x) = 0.$$

Умножим первое уравнение на ψ_2 , второе — на ψ_1 и из первого результата вычтем второй; тогда получим

$$\psi_2\psi_1'' - \psi_1\psi_2'' = 0,$$

т. е.

$$\frac{d}{dx} \left(\psi_2 \frac{d\psi_1}{dx} - \psi_1 \frac{d\psi_2}{dx} \right) = 0.$$

Следовательно,

$$\psi_2\psi_1' - \psi_1\psi_2' = C,$$

где C — некоторая константа. Для ее определения рассмотрим предел левой части равенства при $|x| \rightarrow \infty$. Поскольку по условию E есть точка дискретного спектра, то $\lim_{|x| \rightarrow \infty} \psi_{1,2} = 0$, т. е. $C = 0$. Следовательно,

$$\psi_2 d\psi_1 = \psi_1 d\psi_2,$$

откуда

$$\psi_1 = a\psi_2,$$

где a — некоторая константа.

Таким образом, ψ_1 и ψ_2 линейно зависимы, что противоречит исходному предположению.

§ 12. Четность состояния

В § 11 мы видели, что волновые функции всех стационарных состояний линейного гармонического осциллятора имеют определенную четность. Покажем, что это свойство присуще всем стационарным состояниям дискретного спектра любого одномерного четного гамильтониана

$$\widehat{H}(-x) = \widehat{H}(x).$$

Введем новый оператор \hat{P} — *оператор пространственной инверсии*, который определен во всем пространстве L_2 и действует по правилу

$$\hat{P}\psi(\mathbf{r}) = \psi(-\mathbf{r}), \quad (12.1)$$

т. е. он реализует преобразование инверсии (или пространственного отражения):

$$x \rightarrow -x, \quad y \rightarrow -y, \quad z \rightarrow -z.$$

В результате этого преобразования правая переходит в левую и наоборот.

Если гамильтониан системы инвариантен относительно этого преобразования, то

$$\hat{P}\hat{H}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \hat{H}(-\mathbf{r})\psi(-\mathbf{r}) = \hat{H}(\mathbf{r})\psi(-\mathbf{r}) = \hat{H}(\mathbf{r})\hat{P}\psi(\mathbf{r}),$$

т. е.

$$\hat{P}\hat{H} = \hat{H}\hat{P}.$$

Следовательно, в этом случае гамильтониан коммутирует с оператором инверсии.

Таким образом, если гамильтониан является четной функцией пространственных координат

$$\hat{H}(-\mathbf{r}) = \hat{H}(\mathbf{r}), \quad (12.2)$$

то в системе, описываемой этим гамильтонианом, имеется специфический для квантовой механики интеграл движения — *четность*. В дальнейшем мы увидим, что инвариантность гамильтониана системы относительно какого-либо преобразования обобщенных координат всегда связана с существованием для этой системы некоторого интеграла движения.

Легко проверить, что оператор \hat{P} эрмитов. Поэтому его собственные значения должны быть вещественными. Найдем их:

$$\hat{P}\psi(\mathbf{r}) = P\psi(\mathbf{r}),$$

т. е.

$$\psi(-\mathbf{r}) = P\psi(\mathbf{r}).$$

Поддействуем на обе части этого равенства оператором \hat{P} :

$$\hat{P}\psi(-\mathbf{r}) = P\hat{P}\psi(\mathbf{r}), \quad \psi(\mathbf{r}) = P^2\psi(\mathbf{r}),$$

т. е. $P^2 = 1$, $P = \pm 1$.

Таким образом, оператор инверсии имеет два собственных значения (± 1), а все его собственные функции распадаются на два класса:

- 1) четные функции $\psi(-\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r})$, $P = 1$,
- 2) нечетные функции $\psi(-\mathbf{r}) = -\psi(\mathbf{r})$, $P = -1$.

Собственные значения оператора инверсии ($P = \pm 1$) называются четностью. Состояния, описываемые четными (нечетными) функциями, называются четными (нечетными).

Если гамильтониан системы коммутирует с оператором инверсии, то в соответствии с теоремой, приведенной в § 4, существует общий полный набор собственных функций этих двух операторов. Каждое из состояний, описываемых этими функциями, является либо четным, либо нечетным.

Пусть E — невырожденное собственное значение четного гамильтониана:

$$\hat{H}\psi_E(\mathbf{r}) = E\psi_E(\mathbf{r}).$$

Тогда $\hat{P}\psi_E(\mathbf{r})$ — тоже собственная функция этого гамильтониана, принадлежащая тому же собственному значению

$$\hat{P}\psi_E(\mathbf{r}) = P\psi_E(\mathbf{r}).$$

Следовательно, $\psi_E(\mathbf{r})$ — собственная функция оператора инверсии, т. е. она обладает определенной четностью.

§ 13. Осциллирующий волновой пакет

Вернемся к линейному гармоническому осциллятору. В § 11 мы установили свойства его стационарных состояний и обнаружили, что, несмотря на принципиальные отличия квантовомеханического описания от классического (квантование энергии колебаний, возможность проникновения в область, где полная энергия меньше потенциальной и т. д.), в то же время существует определенное сходство в движении квантового и классического осцилляторов. Продолжим это сопоставление.

В классической механике мы обычно имеем дело со следующей задачей: в момент времени $t = 0$ задаются отклонение $x(0) = x_0$ и начальный импульс $p(0) = p_0$; требуется найти отклонение $x(t)$ и импульс $p(t)$ в произвольный момент времени $t > 0$. Как в квантовой механике сформулировать задачу, аналогичную этой задаче классической механики?

В силу соотношения неопределенностей задать в начальный момент определенные значения координаты и импульса нельзя.

В квантовой механике роль начального условия играет задание волновой функции системы в момент $t = 0$. Подберем эту волновую функцию таким образом, чтобы при $t = 0$ средние значения координаты и импульса осциллятора равнялись заданным значениям x_0 и p_0 :

$$\bar{x}(t = 0) = x_0, \quad \bar{p}(t = 0) = p_0, \quad (13.1)$$

а неопределенности координаты и импульса были бы минимальными. Возьмем для этого, например, функцию вида

$$\psi(x, t = 0) = \frac{1}{\sqrt{b\sqrt{\pi}}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x - x_0}{b}\right)^2\right) \exp\left(\frac{i}{\hbar}p_0x\right), \quad (13.2)$$

где

$$b = \sqrt{\hbar/\mu\omega}. \quad (13.3)$$

Она нормирована в соответствии с общим правилом (1.3) и, как легко проверить, удовлетворяет условиям (13.1). Легко вычисляются также дисперсии координаты и импульса:

$$D_x(t = 0) = b^2/2, \quad D_p(t = 0) = \hbar^2/2b^2. \quad (13.4)$$

Отсюда видно, что выбранная волновая функция (13.2) обладает уникальным свойством — она минимизирует соотношение неопределенностей (5.2):

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = \hbar/2. \quad (13.5)$$

Заметим, что это свойство не связано со специальным выбором параметра в виде (13.3).

Если $x_0 \neq 0$ или $p_0 \neq 0$, состояние с волновой функцией (13.2) не является стационарным и энергия не имеет определенного значения (см. упр. 3.11). Такое нестационарное состояние частицы, довольно четко локализованное в пространстве, является примером пространственного *волнового пакета*.

Как ведет себя с течением времени осциллятор, который в начальный момент находится в состоянии с волновой функцией (13.2)? Для ответа на этот вопрос надо решить уравнение Шредингера (6.1) с начальным условием (13.2). Для простоты положим $p_0 = 0$.

В соответствии с (10.3) ищем $\psi(x, t)$ в виде суперпозиции волновых функций стационарных состояний:

$$\psi(x, t) = \sum_n a_n \psi_n(x) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_n t\right), \quad (13.6)$$

где согласно (11.18) и (11.20)

$$\psi_n(x) = c_n H_n\left(\frac{x}{b}\right) \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{b}\right)^2\right), \quad (13.7)$$

$$c_n = (2^n n! \sqrt{\pi} b)^{-1/2} \quad (13.8)$$

собственные функции гамильтониана линейного гармонического осциллятора.

Согласно (10.7) имеем

$$a_n = \frac{c_n}{\sqrt{b}\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} H_n\left(\frac{x}{b}\right) \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{b}\right)^2 - \frac{1}{2}\left(\frac{x-x_0}{b}\right)^2\right) dx. \quad (13.9)$$

Для вычисления этого интеграла удобно воспользоваться свойством (Д6.3) производящей функции полиномов Эрмита:

$$\exp\left(2\lambda\frac{x}{b} - \lambda^2\right) = \sum_{n=0}^{\infty} H_n\left(\frac{x}{b}\right) \frac{\lambda^n}{n!}. \quad (13.10)$$

Умножим обе части этого равенства на $\exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{b}\right)^2 - \frac{1}{2}\left(\frac{x-x_0}{b}\right)^2\right)$ и проинтегрируем по x . Используя (13.9), получаем

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(2\lambda\frac{x}{b} - \lambda^2\right) \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{b}\right)^2 - \frac{1}{2}\left(\frac{x-x_0}{b}\right)^2\right) dx = \\ = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \frac{\sqrt{b}\sqrt{\pi}}{c_n} a_n. \end{aligned} \quad (13.11)$$

Интеграл, стоящий в левой части этого равенства, имеет значение

$$\sqrt{\pi} b \exp\left(-\frac{1}{4}\left(\frac{x_0}{b}\right)^2 + \lambda\frac{x_0}{b}\right).$$

Разлагая в ряд $\exp(\lambda x_0/b)$ и сравнивая с правой частью равенства (13.11), получаем

$$a_n = \frac{(x_0/b)^n}{\sqrt{2^n n!}} \exp\left(-\frac{1}{4}\left(\frac{x_0}{b}\right)^2\right). \quad (13.12)$$

Подставляя (13.12) в (13.6) и учитывая, что

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

с помощью (13.10) окончательно получаем

$$\begin{aligned} \psi(x, t) = & \frac{1}{\sqrt{b\sqrt{\pi}}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x - x_0 \cos \omega t}{b}\right)^2 - \right. \\ & \left. - i\left(\frac{1}{2}\omega t + \frac{x}{b} \cdot \frac{x_0}{b} \sin \omega t - \frac{1}{4}\left(\frac{x_0}{b}\right)^2 \sin 2\omega t\right)\right). \end{aligned} \quad (13.13)$$

Найдем средние значения координаты и импульса в этом состоянии:

$$\bar{x}(t) = x_0 \cos \omega t, \quad \bar{p}(t) = -x_0 \mu \omega \sin \omega t. \quad (13.14)$$

Мы видим, что в среднем рассматриваемый волновой пакет движется так же, как классический осциллятор, начинающий движение из точки $x = x_0$ с нулевой скоростью. В отличие от классического осциллятора в квантовом случае координата и импульс в любой момент времени не имеют определенных значений: они «размазаны» относительно средних значений (13.14) с дисперсиями, для которых легко получить следующие значения:

$$D_x = \frac{b^2}{2}, \quad D_p = \frac{\hbar^2}{2b^2}. \quad (13.15)$$

Сравнивая их с (13.4), видим, что дисперсии координаты и импульса осциллятора не зависят от времени. При этом плотность координатного распределения дается формулой

$$\rho(x, t) = |\psi(x, t)|^2 = \frac{1}{b\sqrt{\pi}} \exp\left(-\left(\frac{x - \bar{x}(t)}{b}\right)^2\right). \quad (13.16)$$

Упражнения к лекции 3

3.1. Сформулировать краевую задачу о нахождении стационарных состояний дискретного спектра частицы, движущейся в одномерной потенциальной яме следующего вида:

а) прямоугольная яма бесконечной глубины,

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{при } |x| \leq a/2, \\ \infty & \text{при } |x| > a/2; \end{cases}$$

б) прямоугольная яма с одной бесконечно высокой стенкой,

$$V(x) = \begin{cases} \infty & \text{при } x < 0, \\ -V_0 < 0 & \text{при } 0 \leq x \leq a, \\ 0 & \text{при } x > a; \end{cases}$$

в) «усеченный» гармонический осциллятор с бесконечно высокой стенкой,

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{при } x < 0, \\ \alpha x^2 & \text{при } x > 0; \end{cases}$$

г) несимметричная прямоугольная яма,

$$V(x) = \begin{cases} V_1 > 0 & \text{при } x < 0, \\ 0 & \text{при } 0 \leq x \leq a, \\ V_2 > 0 & \text{при } x > a; \end{cases}$$

3.2. В случае (в) упражнения 3.1 найти все стационарные состояния, воспользовавшись известным решением задачи о линейном гармоническом осцилляторе.

3.3. Частица находится в основном состоянии линейного гармонического осциллятора. Найти вероятность пребывания этой частицы в области, запрещенной для классического движения.

3.4. Заряженная частица с зарядом e и массой μ совершает гармонические колебания вдоль оси x с частотой ω . Найти стационарные состояния этой системы при наложении внешнего электростатического поля, имеющего напряженность \mathcal{E} и направленного вдоль оси x . Сравнить результат с решением соответствующей классической задачи.

3.5. Используя рекуррентные соотношения (Дополнение 6) для полиномов Эрмита, вычислить интегралы

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x) x \psi_m(x) dx, \quad \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x) \hat{p}_x \psi_m(x) dx,$$

где $\{\psi_k\}_0^{\infty}$ — волновые функции стационарных состояний линейного гармонического осциллятора.

3.6. То же для интегралов

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x) x^2 \psi_m(x) dx, \quad \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x) \hat{p}^2 \psi_m(x) dx.$$

3.7. Вычислить средние значения потенциальной и кинетической энергий в n -м стационарном состоянии линейного гармонического осциллятора.

3.8. Проверить выполнение соотношения неопределенностей для координаты и импульса частицы, совершающей линейные гармонические колебания (стационарные состояния).

3.9. Найти энергетический спектр системы, состоящей из двух одинаковых линейных гармонических осцилляторов, потенциальная энергия взаимодействия которых есть $V - \alpha x_1 x_2$ (α — некоторая константа, x_1 и x_2 — координаты осцилляторов).

У к а з а н и е: в уравнении Шредингера разделить переменные, описывающие относительное движение частиц и движение их центра масс.

3.10. Линейный гармонический осциллятор находится при $t = 0$ в состоянии $\psi(x, t = 0) = 2^{-1/2}(\psi_0 + \psi_1)$. Вычислить $\bar{x}(t)$.

3.11. Найти среднее значение и дисперсию энергии линейного гармонического осциллятора с потенциальной энергией $V(x) = \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2$ в состоянии (13.2).

3.12. Найти среднее значение и дисперсию энергии свободной частицы в состоянии (13.2).

3.13. Рассмотреть движение линейного гармонического осциллятора, находящегося при $t = 0$ в состоянии

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{b\sqrt{\pi}}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} P x\right) \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x - x_0}{b}\right)^2\right),$$

где x_0 , b , P — некоторые константы; принять $b = \sqrt{\hbar/\mu\omega}$. Сравнить полученные результаты с аналогичными результатами классической механики.

3.14. Доказать соотношение

$$\begin{aligned} d\psi_n(x)/dx &= \sqrt{\mu\omega/2\hbar}(\sqrt{n}\psi_{n-1}(x) - \sqrt{n+1}\psi_{n+1}(x)), \\ x\psi_n(x) &= \sqrt{\hbar/2\mu\omega}(\sqrt{n+1}\psi_{n+1}(x) + \sqrt{n}\psi_{n-1}(x)), \end{aligned}$$

где $\{\psi_k\}_0^\infty$ — волновые функции стационарных состояний линейного гармонического осциллятора.

ЛЕКЦИЯ 4

§ 14. Прямоугольная потенциальная яма (стационарные состояния)

Рассмотрим одномерное движение частицы с массой μ в поле с потенциальной энергией (рис. 3):

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{при } x < -a/2, & \text{(I)} \\ -V_0 < 0 & \text{при } -a/2 \leq x \leq a/2, & \text{(II)} \\ 0 & \text{при } x > a/2. & \text{(III)} \end{cases}$$

Здесь за начало отсчета энергии принято значение потенциальной энергии на бесконечности. Такое поле принято называть прямоугольной потенциальной ямой. Одномерная прямоугольная потенциальная яма часто используется в качестве первого приближения для описания движения частицы в реальных полях с большим градиентом в отдельных малых областях пространства. Примером такой ситуации может служить движение электрона в металлической пластинке, поскольку внутри металла движение в первом приближении может считаться свободным, а на поверхности металла за счет конечной работы выхода электрона имеется скачок потенциала.

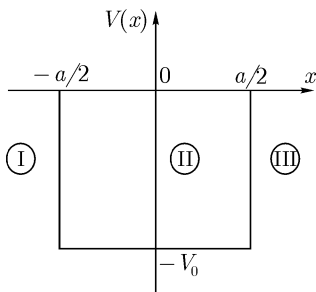


Рис. 3. Одномерная прямоугольная потенциальная яма

Хорошо видно, что общий характер движения классической частицы в прямоугольной яме существенно отличается от характера движения классического гармонического осциллятора. Движение классического осциллятора всегда финитно, поскольку при любой полной энергии E конечны размеры той области, где E больше потенциальной энергии. В то же время характер движения классической частицы в прямоугольной потенциальной яме (рис. 3) существенно зависит от величины полной энергии: при $E < 0$ движение финитно, а при $E \geq 0$ инфинитно. Говорят, что при $E < 0$ частица находится в связанном состоянии с энергией связи $\varepsilon = -E$. Энергия связи представляет

собой ту минимальную энергию, которую надо передать частице для того, чтобы она перешла в состояние инфинитного движения.

Переходя к квантовой механике, сначала рассмотрим стационарное движение квантовой частицы в прямоугольной потенциальной яме, т. е. свойства стационарных состояний.

Итак, наша задача состоит в нахождении решений одномерного стационарного уравнения Шредингера, которые удовлетворяют требованиям квадратичной интегрируемости, непрерывности и непрерывности производной на всей вещественной оси.

Поскольку гамильтониан нашей задачи является четным, можно утверждать, что все стационарные состояния дискретного спектра обладают определенной четностью. Используем эту информацию для упрощения решения задачи.

Ищем решения в интервале энергии $-V_0 < E \leq 0$. В пространственной области (I) стационарное уравнение Шредингера принимает вид

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}E\psi(x) = 0. \quad (14.1)$$

Введем обозначение

$$\frac{2\mu}{\hbar^2}E \equiv -\kappa^2 \leq 0, \quad (14.2)$$

тогда

$$\kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2\mu|E|} \geq 0.$$

Общее решение уравнения (14.1) есть

$$\psi_{(I)}(x) = Ae^{\kappa x} + De^{-\kappa x}.$$

Для обеспечения квадратичной интегрируемости этой функции во всей области (I) ($-\infty < x < -a/2$) следует положить $D = 0$, т. е.

$$\psi_{(I)}(x) = Ae^{\kappa x}. \quad (14.3)$$

Аналогично в области (III) получим

$$\psi_{(III)}(x) = Ce^{\kappa x}. \quad (14.4)$$

В области (II) уравнение Шредингера принимает вид

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + k^2\psi(x) = 0, \quad (14.5)$$

где

$$k^2 \equiv \frac{2\mu}{\hbar^2}(E + V_0) > 0, \quad (14.6)$$

т. е.

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2\mu(E + V_0)} > 0.$$

Общее решение уравнения (14.5) есть

$$\psi_{(II)}(x) = B_1 \cos(kx) + B_2 \sin(kx). \quad (14.7)$$

Поскольку каждая собственная функция должна быть либо четной, либо нечетной, только одна из констант B_1 , B_2 может быть отлична от нуля в данном состоянии. Таким образом, все стационарные состояния нашего гамильтониана могут быть разбиты на два класса:

(А) состояния положительной четности, для которых $B_2 = 0$, $A = C$;

(В) состояния отрицательной четности, для которых $B_1 = 0$, $A = -C$.

Теперь мы должны наложить требования непрерывности функций и их производных в точках разрыва потенциальной энергии $x = \pm a/2$. Эти условия позволяют определить константы интегрирования.

Произведем «сшивание» для состояний класса (А).

В точке $x = -a/2$ получаем

$$Ae^{-\frac{1}{2}\varkappa a} = B_1 \cos \frac{ka}{2},$$

$$\varkappa Ae^{-\frac{1}{2}\varkappa a} = kB_1 \sin \frac{ka}{2}.$$

Отсюда имеем

$$A = B_1 e^{\frac{1}{2}\varkappa a} \cos \frac{ka}{2}, \quad (14.8)$$

$$B_1 \left(k \sin \frac{ka}{2} - \varkappa \cos \frac{ka}{2} \right) = 0. \quad (14.9)$$

Легко проверить, что сшивание в точке $x = a/2$ с учетом того, что $A = C$, приводит к этому же результату.

Мы видим, что система уравнений (14.8) и (14.9) имеет нетривиальные решения тогда и только тогда, когда k и \varkappa удовлетворяют уравнению

$$k \cdot \operatorname{tg}(ka/2) = \varkappa. \quad (14.10)$$

Для исследования уравнения (14.10) можно использовать графический метод, если заметить, что условие

$$k^2 + \varkappa^2 = K^2, \quad K \equiv \frac{1}{\hbar} \sqrt{2\mu V_0} > 0 \quad (14.11)$$

представляет собой уравнение окружности с центром в точке $(k = 0, \varkappa = 0)$ и с радиусом K . Поскольку нас интересует только одна четверть этой окружности ($k > 0, \varkappa \geq 0$), то уравнению (14.10) соответствует следующий график (рис. 4).

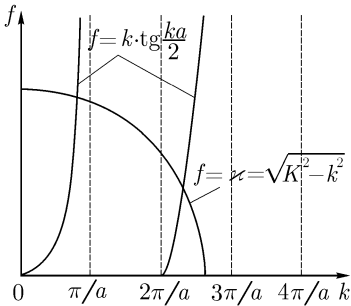


Рис. 4. Графический анализ уравнения $k \cdot \operatorname{tg}(ka/2) = \varkappa$

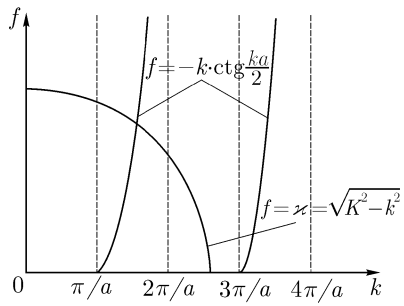


Рис. 5. Графический анализ уравнения $-k \cdot \operatorname{ctg}(ka/2) = \varkappa$

Мы видим, что уравнение (14.10) имеет хотя бы одно решение при любых значениях параметров потенциала V_0 и a .

Теперь рассмотрим состояния класса (B). Сшивание в точках $x = \mp a/2$ приводит к системе уравнений:

$$\begin{aligned} A e^{-\frac{1}{2}\varkappa a} &= -B_2 \sin \frac{ka}{2}, \\ \varkappa A e^{-\frac{1}{2}\varkappa a} &= k B_2 \cos \frac{ka}{2}, \end{aligned}$$

из которой получаем

$$\begin{aligned} B_2 \left(k \cos \frac{ka}{2} + \varkappa \sin \frac{ka}{2} \right) &= 0, \\ A = -C &= -\exp\left(\frac{\varkappa a}{2}\right) B_2 \sin \frac{ka}{2}. \end{aligned}$$

Нетривиальное решение этой системы существует тогда и только тогда, когда выполняется условие

$$-k \cdot \operatorname{ctg} \frac{ka}{2} = \varkappa. \quad (14.12)$$

Уравнению (14.12) соответствует график рис. 5. Видим, что уравнение (14.12) имеет решение только при $k \geq \pi/a$.

Итак, в каждом интервале $(n-1)\pi/a \leq k < n\pi/a$, где $n = 1, 2, \dots, N$, только одно из уравнений (14.10) и (14.12) может иметь корень, притом единственный. Следовательно, все корни можно пронумеровать в порядке возрастания их величины:

$$k_1 < k_2 < \dots < k_N.$$

Как было отмечено выше, корень k_1 существует всегда. Максимальное количество корней N при данном значении Ka определяется из неравенств

$$(N-1)\pi/a \leq K < N\pi/a, \quad (14.13)$$

т. е.

$$Ka/\pi < N \leq Ka/\pi + 1.$$

Каждому корню k_n соответствует, как это видно из (14.6), собственное значение гамильтониана

$$E_n = (\hbar^2/2\mu)k_n^2 - V_0, \quad n = 1, 2, 3, \dots, N. \quad (14.14)$$

Другими словами, энергия связи частицы в яме принимает лишь определенные дискретные значения:

$$\varepsilon_n = -E_n = V_0 - (\hbar^2/2\mu)k_n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots, N. \quad (14.15)$$

Таким образом, все собственные функции, принадлежащие собственным значениям из интервала

$$-V_0 < E_n \leq 0,$$

могут быть разбиты на два класса:

(А) Собственные функции, принадлежащие собственным значениям E_1, E_3, E_5, \dots :

$$\psi_n(x) = \begin{cases} A_n e^{\varkappa_n x} & \text{при } x < -a/2, \\ B_n \cos k_n x & \text{при } -a/2 \leq x \leq a/2, \\ C_n e^{-\varkappa_n x} & \text{при } x > a/2, \end{cases}$$

$$n = 1, 3, 5, \dots,$$

$$A_n = C_n = B_n \exp\left(\frac{1}{2}\varkappa_n a\right) \cos \frac{k_n a}{2}, \quad \varkappa_n = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2\mu|E_n|}.$$

Все эти функции имеют положительную четность.

(В) Собственные функции, принадлежащие собственным значениям E_2, E_4, E_6, \dots :

$$\psi_n(x) = \begin{cases} A_n e^{\varkappa_n x} & \text{при } x > -a/2, \\ B_n \sin k_n x & \text{при } -a/2 \leq x \leq a/2, \\ C_n e^{-\varkappa_n x} & \text{при } x > a/2, \end{cases}$$

$$n = 2, 4, 6, \dots,$$

$$A_n = -C_n = -B_n \exp\left(\frac{1}{2} \varkappa_n a\right) \sin \frac{k_n a}{2}, \quad \varkappa_n = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2\mu|E_n|}.$$

Все эти функции имеют положительную четность.

Заметим, что по мере увеличения энергии состояния увеличивается количество узлов волновой функции (можно показать, что $\psi_n(x)$ имеет $n - 1$ узел).

Естественно, что во всех этих функциях, являющихся решениями однородного уравнения, остался неопределенным множитель B_n , который получает фиксированное значение, если воспользоваться условием нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_n(x)|^2 dx = 1.$$

Нетрудно проверить, что при $E \leq -V_0$ наша задача на собственные значения нетривиальных решений не имеет.

Пусть теперь $E > 0$. Тогда во всех трех пространственных областях получаем в качестве линейно независимых решений синусы и косинусы, которые не являются квадратично интегрируемыми функциями на всей оси x . Такие решения существуют при любом значении энергии $E > 0$. Действительно, в каждой из 3-х пространственных областей в данном случае имеем по 2 константы интегрирования, т. е. всего 6 констант. Сшивание функций и их производных на двух границах накладывает только 4 условия, и оказывается, что требование непрерывности функции и ее производной может быть выполнено без ограничения на величину энергии E . Следовательно, каждая точка $E > 0$ принадлежит непрерывному спектру нашего гамильтониана; стационарных состояний при $E > 0$ нет.

Мы видим, что множество квадратично интегрируемых собственных функций нашего гамильтониана конечно (в частном

случае оно может сводиться всего к одной функции), а поэтому не может быть полным набором в L_2 (для получения набора, полного в смысле (2.20), это множество должно быть дополнено всеми линейно независимыми функциями непрерывного спектра).

Сравним результаты квантово-механического рассмотрения стационарного движения частицы в прямоугольной потенциальной яме с соответствующими результатами классического рассмотрения.

Ясно, что классическая частица с полной энергией $-V_0 \leq E < 0$ может находиться только в области (II) ($-a/2 \leq x \leq a/2$), поскольку в областях (I) и (III) ее полная энергия была бы меньше потенциальной, что в классической механике невозможно. В области (II) классическая частица может двигаться с любым значением энергии из интервала $(-V_0, 0)$.

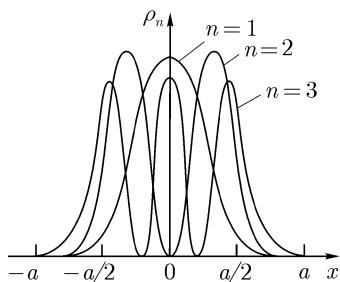


Рис. 6. Плотность $\rho_n(x)$ координатного распределения для стационарных состояний частицы в одномерной прямоугольной потенциальной яме при $n = 1, 2, 3$

Квантовое стационарное движение частицы в тех же условиях имеет совершенно другой характер. Энергия частицы может принимать лишь дискретный ряд значений (14.14), причем минимальное значение всегда больше минимума потенциальной энергии ($E_1 > -V_0$). Волновая функция любого стационарного состояния отлична от нуля в областях (I) и (III), т. е. частица с конечной вероятностью может находиться в области, запрещенной для классического движения. Плотность распределения координаты частицы для некоторых стационарных состояний представлена на рис. 6.

Поскольку вероятность нахождения частицы в области, запрещенной для классического движения, экспоненциально уменьшается при $|x| \rightarrow \infty$, можно условно считать, что частица, находящаяся в стационарном состоянии, совершает финитное движение.

Нетрудно проверить, что вероятность нахождения частицы в области, запрещенной для классического движения, стремится к нулю при увеличении энергии связи частицы. Поэтому на границе Σ бесконечно глубокой потенциальной ямы волновая функция обращается в нуль:

$$\psi|_{\Sigma} = 0. \quad (14.16)$$

§ 15. Импульсное распределение

Пусть $\Psi(\mathbf{r}, t)$ — волновая функция некоторого состояния частицы. Согласно (1.2) она однозначно определяет плотность распределения координаты частицы в любой момент времени:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2. \quad (15.1)$$

А что можно сказать о других физических величинах в этом состоянии, например, об импульсе частицы? Общее рассмотрение этого вопроса было проведено в лекции 1. Здесь мы воспользуемся полученными там результатами.

В классической механике в любой момент времени t можно указать как координату частицы $\mathbf{r}(t)$, так и ее импульс $\mathbf{p}(t)$. В квантовой же механике, как мы видели в §§ 4, 5, такое описание состояния принципиально невозможно. Действительно, из соотношения неопределенностей (5.2) для координаты и импульса непосредственно видно, что не существует состояний, в которых координата или импульс имели бы определенные значения. Более того, не существует и таких состояний, в которых неопределенности координаты и импульса одновременно были бы сколь угодно малы. Поэтому в квантовой механике даже невозможно ввести понятие совместного распределения \mathbf{r} и \mathbf{p} , поскольку операторы этих величин не коммутируют. Следовательно, в квантовой механике не имеет смысла вопрос о вероятности того, что импульс частицы примет значение из бесконечно малой окрестности некоторой точки \mathbf{p} при условии, что координата имеет значение, лежащее в бесконечно малой окрестности точки \mathbf{r} . Можно говорить только о вероятностях тех или иных значений координаты (импульса) относительно к тому, каковы значения импульса (координаты).

Координатное распределение дается формулой (15.1). Найдем импульсное распределение в том же состоянии $\Psi(\mathbf{r}, t)$. Для этого мы можем воспользоваться основными соотношениями (2.24) и (2.25), но сперва надо найти собственные функции (обобщенные собственные функции) оператора импульса \mathbf{p} .

Поскольку состояний с определенным значением импульса не существует, сразу можно утверждать, что дискретный спектр оператора импульса пуст. Для нахождения непрерывного спектра и обобщенных собственных функций надо в соответствии с (2.15) найти все решения уравнения

$$\hat{\mathbf{p}}\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \mathbf{p}\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}), \quad (15.2)$$

где

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla. \quad (15.3)$$

Нетрудно проверить, что это уравнение имеет при любом вещественном значении \mathbf{p} одно и только одно решение

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = C \exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\mathbf{r}\right), \quad (15.4)$$

где C — произвольная константа. Это значит, что спектр оператора импульса частицы занимает всю вещественную ось.

Функция $\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$ не является квадратично интегрируемой и согласно § 1 не может описывать какое-либо реальное состояние частицы. Действительно,

$$|\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})|^2 = |C|^2,$$

т. е. плотность вероятности обнаружить частицу в окрестности любой точки бесконечного пространства имела бы в этом состоянии одно и то же значение. Нелепость этого свойства с физической точки зрения указывает на невозможность реализации такого состояния. Однако совокупность функций $\{\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})\}$ для всевозможных значений \mathbf{p} является полным набором и может быть использована для разложения произвольной квадратично интегрируемой функции.

Воспользуемся критерием полноты (2.19) для определения нормировочной константы C функции $\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$:

$$\int \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})\psi_{\mathbf{p}'}^*(\mathbf{r}')d^3\mathbf{p} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{p}'). \quad (15.5)$$

Подставляя сюда (15.4), получаем

$$|C|^2 \int \exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\right) d^3\mathbf{p} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'),$$

откуда, воспользовавшись равенством (Д4.6)

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

находим

$$C = (2\pi\hbar)^{-3/2}.$$

Таким образом,

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\mathbf{r}\right) \quad (15.6)$$

есть обобщенная собственная функция оператора импульса частицы, нормировка которой определяется соотношением (15.5). Легко видеть, что эта функция удовлетворяет также обобщенно-му условию ортонормированности (2.17)

$$\int \psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r})\psi_{\mathbf{p}'}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}'). \quad (15.7)$$

Найденные обобщенные собственные функции $\{\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})\}$ позволяют найти распределение импульса частицы в любом состоянии $\Psi(\mathbf{r}, t)$. Согласно (2.25) плотность импульсного распределения в точке \mathbf{p} в момент времени t есть

$$\rho(\mathbf{p}, t) = |a(\mathbf{p}, t)|^2, \quad (15.8)$$

где

$$a(\mathbf{p}, t) = \langle \psi_{\mathbf{p}} | \Psi \rangle = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\mathbf{r}} \Psi(\mathbf{r}, t) d^3\mathbf{r}. \quad (15.9)$$

Функция $a(\mathbf{p}, t)$ полностью определяет импульсное распределение в данном состоянии. Ее можно назвать *амплитудой импульсного распределения* аналогично тому, что волновую функцию $\Psi(\mathbf{r}, t)$ называют амплитудой координатного распределения в данном состоянии.

Поскольку координатное распределение нормировано на единицу ($\|\Psi\| = 1$), то, как легко проверить,

$$\int \rho(\mathbf{p}, t) d^3\mathbf{p} = \int |a(\mathbf{p}, t)|^2 d^3\mathbf{p} = 1, \quad (15.10)$$

т. е. импульсное распределение тоже нормировано на единицу.

В частном случае, когда $\Psi(\mathbf{r}, t)$ есть волновая функция стационарного состояния, согласно (9.4) и (15.9) имеем

$$\rho(\mathbf{p}, t) = \rho(\mathbf{p}, t = 0), \quad (15.11)$$

т. е. плотность импульсного распределения не зависит от времени, что находится в полном соответствии с общим утверждением (9.6) о сохранении в стационарном состоянии распределения любой физической величины, оператор которой не зависит явно от времени.

Отметим, что при $|\mathbf{p}| \rightarrow \infty$ плотность импульсного распределения в любом состоянии стремится к нулю, потому что в интеграле (15.9) имеется осциллирующая знакопеременная функция

$\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\mathbf{r}\right)$, период осцилляций которой стремится к нулю при увеличении $|\mathbf{p}|$.

В качестве примера рассмотрим импульсное распределение в стационарном состоянии движения частицы в одномерной прямоугольной потенциальной яме, причем для простоты будем считать, что глубина ямы бесконечна:

$$V(x) = \begin{cases} \infty & \text{при } x \leq 0, \\ 0 & \text{при } 0 < x < a, \\ \infty & \text{при } x \geq a. \end{cases} \quad (15.12)$$

Для нахождения стационарных состояний надо решить краевую задачу:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x), \quad 0 < x < a, \quad E > 0, \quad (15.13)$$

$$\psi(0) = \psi(a) = 0.$$

Здесь было использовано граничное условие (14.16). Решение этой задачи (см. упражнение 4.7) имеет вид

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin k_n x; \quad k_n = \frac{n\pi}{a}; \quad (15.14)$$

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2\mu}; \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Для амплитуды импульсного распределения в стационарном состоянии ψ_n согласно (15.9) получаем

$$a_n(p) = (2\pi\hbar)^{-1/2} \int_0^a e^{-\frac{i}{\hbar}px} \psi_n(x) dx =$$

$$= (\pi\hbar a)^{-1/2} \int_0^a e^{-\frac{i}{\hbar}px} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) dx. \quad (15.15)$$

В частности, для основного состояния ψ_1 имеем

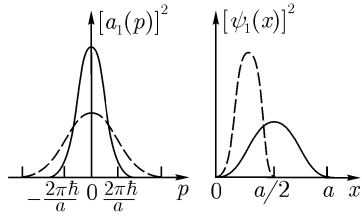
$$a_1(p) = \frac{\sqrt{\pi a/\hbar}}{\pi^2 - a^2 p^2/\hbar^2} \left(1 + \cos \frac{ap}{\hbar} - i \sin \frac{ap}{\hbar}\right), \quad (15.16)$$

$$|a_1(p)|^2 = \frac{4\pi a}{\hbar} \frac{\cos^2(ap/2\hbar)}{(\pi^2 - a^2 p^2/\hbar^2)^2}. \quad (15.17)$$

Сравним форму импульсного распределения (15.17) с формой координатного распределения в этом же состоянии:

$$|\psi_1(x)|^2 = \frac{2}{a} \sin^2 \frac{\pi}{a} x, \quad (15.18)$$

$$0 < x < a.$$



Оба распределения изображены на рис. 7. Мы видим, что ширина координатного распределения характеризуется величиной a , а ширина импульсного — величиной \hbar/a . Поэтому при уменьшении ширины ямы a координатное распределение становится уже, а импульсное — шире. Этот результат, конечно, согласуется с соотношением неопределенностей (5.2) для координаты и импульса.

Рис. 7. Импульсное и координатное распределения для основного состояния частицы в бесконечно глубокой прямоугольной яме шириной a (сплошные кривые) и $a/2$ (пунктирные кривые)

§ 16. Свободное движение частицы

Свободная частица, движущаяся в отсутствие каких-либо внешних полей, является простейшей физической системой. Однако в математическом отношении задача о движении квантовой свободной частицы несколько сложнее, чем рассмотренные выше задачи о движении частицы в поле гармонического осциллятора и прямоугольной потенциальной ямы.

В классической механике частица, на которую не действуют внешние силы, движется с постоянной скоростью, а ее траектория представляет собой прямую линию. В квантовой механике движение свободной частицы описывается уравнением Шредингера с гамильтонианом, который сводится к оператору кинетической энергии частицы

$$\hat{H}_0 = \hat{T} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} = -\left(\frac{\hbar^2}{2\mu}\right) \nabla^2. \quad (16.1)$$

Начнем со стационарного уравнения Шредингера для свободной частицы

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2\mu}\right) \nabla^2 \psi_E(\mathbf{r}) = E \psi_E(\mathbf{r}). \quad (16.2)$$

Прежде чем решать это уравнение, рассмотрим вопрос об интегралах движения в рассматриваемой системе. Легко проверить, что оператор импульса частицы $\widehat{\mathbf{p}}$, оператор квадрата ее момента количества движения $\widehat{\mathbf{L}}^2$ и все три оператора проекций момента $\{\widehat{L}_i\}_1^3$ коммутируют с гамильтонианом (16.1):

$$[\widehat{p}_i, \widehat{H}_0] = 0; \quad [\widehat{L}_i, \widehat{H}_0] = 0; \quad [\widehat{\mathbf{L}}^2, \widehat{H}_0] = 0.$$

Следовательно, каждая из этих физических величин сохраняется при свободном движении частицы. Согласно теореме о коммутирующих операторах (§ 4) коммутативность некоторого оператора с гамильтонианом \widehat{H} означает, что существует общий полный набор собственных функций и обобщенных собственных функций гамильтониана \widehat{H} и этого оператора. Заметим, однако, что не все эти операторы $\widehat{\mathbf{p}}$, $\widehat{\mathbf{L}}$, $\widehat{\mathbf{L}}^2$ коммутируют друг с другом:

$$[\widehat{p}_i, \widehat{L}_k] \neq 0 \quad \text{при } i \neq k, \quad [\widehat{p}_i, \widehat{\mathbf{L}}^2] \neq 0$$

(см. упражнение 1.7).

Следовательно, не существует совместного распределения E , \mathbf{p} и \mathbf{L} или E , \mathbf{p} и \mathbf{L}^2 . Наоборот, для E , \mathbf{L}^2 и L_i существует общий полный набор собственных состояний, но они не являются собственными состояниями оператора импульса $\widehat{\mathbf{p}}$. Таким образом, существует несколько различных полных наборов собственных функций и обобщенных собственных функций гамильтониана, описывающего свободное движение частицы: а) E , \mathbf{p} , б) E , p_z , L_z и т. д.

Начнем с нахождения общих собственных функций \widehat{H}_0 и $\widehat{\mathbf{p}}$. Эти функции $\psi_{E,\mathbf{p}}(\mathbf{r})$ должны одновременно удовлетворять следующим уравнениям:

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2\mu}\right)\nabla^2\psi_{E,\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = E\psi_{E,\mathbf{p}}(\mathbf{r}), \quad (16.3)$$

$$-i\hbar\nabla\psi_{E,\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \mathbf{p}\psi_{E,\mathbf{p}}(\mathbf{r}), \quad (16.4)$$

где E и $\mathbf{p} = \{p_x, p_y, p_z\}$ — точки спектров операторов энергии и импульса.

Решение уравнения (16.4) согласно (15.6) есть

$$\psi_{E,\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\mathbf{r}\right). \quad (16.5)$$

Легко проверить, что эта функция удовлетворяет также уравнению (16.3), если положить

$$E = \mathbf{p}^2/2\mu. \quad (16.6)$$

Следовательно, общее решение уравнений (16.3) и (16.4) существует при любом значении \mathbf{p} и дается формулой (16.5). Соответствующее значение энергии E однозначно определяется импульсом \mathbf{p} по формуле (16.6), а поэтому энергия и импульс при свободном движении не являются независимыми величинами. В § 4 было введено понятие полного набора физических величин. Мы видим, что при свободном движении частицы одним из возможных полных наборов является совокупность трех компонент импульса $\mathbf{p} = \{p_x, p_y, p_z\}$. В дальнейшем индекс E в формуле (16.5) будем опускать, поскольку он является лишним.

Итак, уравнения (16.3) и (16.4) имеют решение в виде функции (16.5), которая не является квадратично интегрируемой. Дискретный спектр операторов \hat{H}_0 и $\hat{\mathbf{p}}$ пуст, и не существует ни одного состояния свободного движения, в котором энергия и импульс имели бы определенные значения. Другими словами, стационарных состояний свободного движения нет. Подставляя (16.5) в (9.4), получаем решение временного уравнения Шредингера (6.1) в виде

$$\Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t) = \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar}Et} = (2\pi\hbar)^{-3/2} \exp\left(\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r} - Et)\right). \quad (16.7)$$

Если ввести обозначения

$$\mathbf{k} = \frac{\mathbf{p}}{\hbar}, \quad \omega = \frac{E}{\hbar}, \quad (16.8)$$

то (16.7) примет вид

$$\Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t) = C \exp(i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)). \quad (16.9)$$

Такая функция широко используется в классической физике для описания монохроматической плоской волны с частотой ω , распространяющейся в направлении волнового вектора \mathbf{k} . По аналогии функция (16.7), соответствующая движению свободной частицы, называется плоской волной, а величины \mathbf{k} и ω называются волновым вектором и частотой этой плоской волны. Соотношения (16.8), устанавливающие связь между волновыми и корпускулярными характеристиками частицы, называются *соотношениями де Бройля*.

Теперь рассмотрим задачу о свободном движении частицы в той же постановке, в которой мы рассмотрели в § 13 движение квантового осциллятора. Для этого необходимо задать волновую функцию частицы в начальный момент времени, а дальнейшая эволюция состояния определяется временным уравнением Шредингера (6.1). Для простоты рассмотрим одномерное движение вдоль оси x с начальным условием

$$\psi(x, t = 0) = \frac{1}{\sqrt{b\sqrt{\pi}}} \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{2b^2}\right) \exp\left(\frac{i}{\hbar} p_0 x\right). \quad (16.10)$$

Согласно (13.1) и (13.4) средние значения и дисперсии координаты и импульса в этом состоянии есть

$$\bar{x} = x_0, \quad \bar{p} = p_0, \quad (16.11)$$

$$D_x = \frac{b^2}{2}, \quad D_p = \frac{\hbar^2}{2b^2}. \quad (16.12)$$

Для нахождения функции $\psi(x, t)$ при $t > 0$ воспользуемся методом функции Грина, изложенным в § 10. В нашем случае согласно (16.6)

$$E = \frac{p^2}{2\mu},$$

а функция Грина (10.10) принимает вид

$$G(x, x', t) = \int \psi_p(x) \psi_p^*(x') \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \frac{p^2}{2\mu} t\right) dp,$$

где согласно (15.6)

$$\psi_p(x) = (2\pi\hbar)^{-1/2} \exp\left(\frac{i}{\hbar} px\right). \quad (16.13)$$

В результате интегрирования получаем

$$G(x, x', t) = \sqrt{\frac{\mu}{2\pi i \hbar t}} \exp\left(\frac{i\mu(x - x')^2}{2\hbar t}\right). \quad (16.14)$$

Согласно (10.11) волновая функция рассматриваемого состояния при $t > 0$ есть

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} G(x, x', t) \psi(x', 0) dx'.$$

Подставляя сюда (16.14) и (16.10), получаем

$$\begin{aligned} \psi(x, t) = & [\pi b^2(1 + \hbar^2 t^2 / \mu^2 b^4)]^{-1/4} \times \\ & \times \exp \left[-\frac{(x - x_0 - p_0 t / \mu)^2}{2b^2(1 + \hbar^2 t^2 / \mu^2 b^4)} (1 - i\hbar t / \mu b^2) - \frac{i p_0^2 t}{2\mu\hbar} + \frac{i}{\hbar} p_0 x \right]. \end{aligned} \quad (16.15)$$

Найдем средние значения координаты и импульса в этом состоянии:

$$\bar{x}(t) = x_0 + \frac{p_0}{\mu} t, \quad \bar{p}(t) = p_0. \quad (16.16)$$

Мы видим, что «в среднем» свободная квантовая частица движется так же, как классическая, начинающая движение из точки $x = x_0$ с импульсом p_0 . Однако в квантовом случае в заданный момент t координата частицы не имеет определенного значения: она «размазана» вокруг точки $\bar{x}(t)$ с дисперсией

$$D_x(t) = \frac{b^2}{2} \left(1 + \frac{\hbar^2 t^2}{\mu^2 b^4} \right), \quad (16.17)$$

которая с течением времени увеличивается. При этом плотность координатного распределения есть

$$\rho(x, t) = |\psi(x, t)|^2 = (2\pi D_x(t))^{-1/2} \exp \left(-\frac{(x - \bar{x})^2}{2D_x(t)} \right), \quad (16.18)$$

т. е. волновой пакет (16.15), описывающий состояние свободного движения частицы, «расплывается» с течением времени. Скорость этого расплывания можно характеризовать временем τ , в течение которого первоначальная (при $t = 0$) дисперсия координаты $D_x = b^2/2$ удваивается:

$$\tau = \frac{\mu b^2}{\hbar}. \quad (16.19)$$

Мы видим, что чем меньше первоначальная неопределенность координаты, тем быстрее происходит расплывание пакета. Это явление не имеет аналога в классической механике, поскольку размеры области локализации классической корпускулы в данный момент времени полностью определяются ее собственными размерами и не зависят от времени.

Дисперсия импульса в состоянии (16.15) есть

$$D_p = \frac{\hbar^2}{2b^2}. \quad (16.20)$$

Она, как и \bar{p} , не зависит от времени, что и должно быть для интеграла движения.

Если область первоначальной локализации частицы очень велика ($b \rightarrow \infty$), распыление пакета происходит настолько медленно, что в течение большого промежутка времени не происходит заметного изменения дисперсии D_x , причем $D_p \rightarrow 0$. Следовательно, в этом случае свободное движение частицы очень похоже на распространение монохроматической плоской волны. Увеличивая b , можно сколь угодно приближаться к состоянию плоской волны, однако состояние с $D_p = 0$ не может быть реализовано никогда. Заметим, что дисперсия координаты $D_x(t)$ согласно (16.17) не зависит от среднего импульса частицы p_0 . Поэтому рассмотренная картина расплывания пакета имеет место и в том случае, когда частица в среднем покоится ($\bar{p}(t) = 0, \bar{x}(t) = x_0$).

§ 17. Инфинитное движение в поле прямоугольной потенциальной ямы

В § 14 мы показали, что стационарное движение квантовой частицы в прямоугольной потенциальной яме возможно только в некоторых специальных состояниях при определенных отрицательных значениях полной энергии. При этом движение всегда финитно.

Все другие состояния являются нестационарными. В зависимости от начальных условий движение может быть как финитным, так и инфинитным. В качестве примера инфинитного движения рассмотрим движение частицы, начальное состояние которой при $t = 0$ задается волновой функцией (16.10), причем будем считать, что координата x_0 , определяющая исходное положение частицы, лежит далеко вне ямы слева от нее.

Эволюция состояния полностью определяется уравнением Шредингера и начальным условием:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V(x)\psi, \quad (17.1)$$

$$\psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{b\sqrt{\pi}}} \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{2b^2}\right) \exp\left(\frac{i}{\hbar} p_0 x\right).$$

В данном случае задача оказывается достаточно сложной и не может быть решена аналитически. Поэтому мы рассмотрим результаты численного решения задачи (17.1) для некоторых харак-

терных моментов времени. На рис. 8 изображена плотность координатного распределения $\rho(x, t) = |\psi(x, t)|^2$ для этих моментов времени.

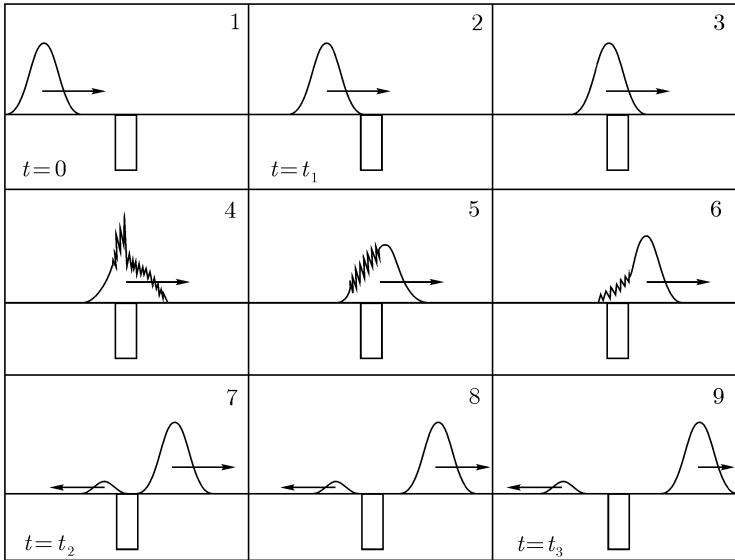


Рис. 8. Инфинитное движение частицы в поле прямоугольной потенциальной ямы

При $p_0 > 0$ частица начинает двигаться, приближаясь к потенциальной яме. В интервале $0 < t < t_1$ происходит свободное движение волнового пакета. При этом в соответствии с § 16 происходит его «расплывание». При $t = t_1$ пакет входит в область взаимодействия. В результате взаимодействия к моменту $t = t_2$ пакет «раздваивается»: одна его часть продолжает движение в первоначальном направлении, а другая испытывает «отражение». Подчеркнем, что как прошедший, так и отраженный пакеты соответствуют состоянию одной и той же частицы, т. е. частица как бы «размазывается» по обоим пакетам. К моменту $t = t_3$ оба пакета настолько далеко находятся от области взаимодействия, что могут считаться свободными.

Вероятность того, что частица окажется в отраженном пакете, называется *коэффициентом отражения* R . Вероятность оказаться в другом пакете называется *коэффициентом прохождения*

ния T . Из условия нормировки волновой функции на единицу имеем

$$R + T = 1. \quad (17.2)$$

При фиксированной ширине ямы соотношение между R и T зависит от отношения средней энергии частицы к глубине ямы: при возрастании этого отношения коэффициент T увеличивается, стремясь к единице. Отметим, что при движении классической частицы с положительной энергией всегда $T = 1$, т. е. нет классического аналога явлению отражения квантовой частицы.

§ 18. Импульсное представление. Эквивалентность импульсного и координатного представлений. Уравнение Шредингера в импульсном представлении

В § 15 при нахождении импульсного распределения в состоянии $\Psi(\mathbf{r}, t)$ мы ввели функцию $a(\mathbf{p}, t)$, которую назвали амплитудой импульсного распределения. Согласно (15.9) она связана с функцией $\Psi(\mathbf{r}, t)$ преобразованием Фурье, которое устанавливает взаимно однозначное соответствие этих двух функций. При этом в силу (15.10) обе функции нормированы на единицу. Следовательно, $a(\mathbf{p}, t)$ и $\Psi(\mathbf{r}, t)$ дают эквивалентное описание заданного состояния физической системы. Поэтому $a(\mathbf{p}, t)$ называют волновой функцией состояния в *импульсном представлении* (p -представление), а $\Psi(\mathbf{r}, t)$ — волновой функцией того же состояния в *координатном представлении* (x -представление).

Итак, с помощью преобразования Фурье мы можем все функции пространства состояний L_2 , заданные в координатном представлении, перевести в импульсное представление. При этом преобразовании сохраняется квадратичная интегрируемость функций. Поэтому множество всех функций в p -представлении тоже является пространством L_2 . Действительно, изменение представления эквивалентно использованию другого набора динамических переменных, а их явный вид при определении пространства L_2 не существует.

При изменении представления изменяется вид операторов. Обозначим через $\widehat{F}^{(x)}$ эрмитов оператор некоторой физической величины F в координатном представлении, а через $\widehat{F}^{(p)}$ — оператор этой же величины в импульсном представлении. Найдем связь между ними.

Согласно (15.9) волновой функции $\Psi(\mathbf{r}, t)$ некоторого состояния в x -представлении ставится в соответствие волновая функция в p -представлении:

$$a(\mathbf{p}, t) = \langle \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) | \Psi(\mathbf{r}, t) \rangle, \quad (18.1)$$

где согласно (15.6)

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \mathbf{r}\right) \quad (18.2)$$

есть нормированная в соответствии с условием полноты обобщенная собственная функция оператора импульса частицы в x -представлении. Теперь рассмотрим функцию $\widehat{F}^{(x)}\Psi(\mathbf{r}, t)$, заданную в x -представлении. В p -представлении ей соответствует некоторая функция

$$A(\mathbf{p}, t) = \langle \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) | \widehat{F}^{(x)}\Psi(\mathbf{r}, t) \rangle = \langle \widehat{F}^{(x)}\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) | \Psi(\mathbf{r}, t) \rangle. \quad (18.3)$$

Мы воспользовались здесь общим определением (18.1) и свойством (Д2.6) эрмитова оператора. В силу взаимно однозначной связи функций одного и того же состояния в x - и p -представлениях действие оператора $\widehat{F}^{(p)}$ на функцию $a(\mathbf{p}, t)$ должно приводить к той же функции $A(\mathbf{p}, t)$, т. е.

$$\widehat{F}^{(p)}a(\mathbf{p}, t) = A(\mathbf{p}, t). \quad (18.4)$$

Подставляя сюда (18.1) и (18.3), получаем соотношение

$$\widehat{F}^{(p)}\langle \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) | \Psi(\mathbf{r}, t) \rangle = \langle \widehat{F}^{(x)}\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) | \Psi(\mathbf{r}, t) \rangle, \quad (18.5)$$

устанавливающее связь между операторами $\widehat{F}^{(p)}$ и $\widehat{F}^{(x)}$.

Найдем явный вид оператора $\widehat{p}^{(p)}$ импульса в импульсном представлении. В координатном представлении для оператора импульса имеем

$$\widehat{p}^{(x)}\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = -i\hbar\nabla_{\mathbf{r}}(2\pi\hbar)^{-3/2} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \mathbf{r}\right) = \mathbf{p}\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}).$$

Подставляя это соотношение в (18.5) и используя (18.1), получаем

$$\widehat{p}^{(p)}a(\mathbf{p}, t) = \mathbf{p}a(\mathbf{p}, t). \quad (18.6)$$

Поскольку это равенство выполняется для произвольной функции $a(\mathbf{p}, t)$, получаем

$$\widehat{\mathbf{p}}^{(p)} = \mathbf{p}, \quad (18.7)$$

т. е. действие оператора импульса на любую функцию в p -представлении сводится к умножению ее на независимую переменную в этом представлении \mathbf{p} .

Далее найдем явный вид оператора $\widehat{\mathbf{r}}^{(p)}$ координаты в импульсном представлении. В координатном представлении для оператора координаты имеем

$$\widehat{\mathbf{r}}^{(x)}\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \mathbf{r}(2\pi\hbar)^{-\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\mathbf{r}\right) = -i\hbar\nabla_{\mathbf{p}}(2\pi\hbar)^{-\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\mathbf{r}\right),$$

т. е.

$$\widehat{\mathbf{r}}^{(x)}\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = -i\hbar\nabla_{\mathbf{p}}\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}).$$

Подставим это соотношение в (18.5), используя (18.1):

$$\widehat{\mathbf{r}}^{(p)}a(\mathbf{p}, t) = \langle (-i\hbar\nabla_{\mathbf{p}}\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})) | \Psi(\mathbf{r}, t) \rangle = i\hbar\nabla_{\mathbf{p}}a(\mathbf{p}, t), \quad (18.8)$$

откуда находим

$$\widehat{\mathbf{r}}^{(p)} = i\hbar\nabla_{\mathbf{p}}. \quad (18.9)$$

Следовательно, действие оператора координаты на любую функцию в p -представлении сводится к дифференцированию по независимой переменной \mathbf{p} и умножению на константу $i\hbar$.

Легко проверить, что найденные операторы $\widehat{\mathbf{p}}^{(p)}$ и $\widehat{\mathbf{r}}^{(p)}$ удовлетворяют перестановочному соотношению (3.5).

Теперь рассмотрим важный вопрос о соотношении импульсного и координатного представлений. На первый взгляд кажется, что имеется асимметрия во введении понятий x - и p -представлений. Действительно, согласно (18.1) волновая функция в p -представлении вводится через скалярное произведение волновой функции состояния (в координатном представлении) и обобщенной собственной функции оператора импульса $\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$ (тоже в координатном представлении). В то же время волновая функция состояния в x -представлении вводилась у нас как первичное понятие. На самом деле никакой асимметрии нет, поскольку волновая функция в x -представлении тоже может быть представлена в виде скалярного произведения, содержащего обобщенную собственную функцию оператора координаты.

Найдем обобщенные собственные функции оператора координаты:

$$\widehat{\mathbf{r}}\psi_{\rho}(\xi) = \rho\psi_{\rho}(\xi) \quad (18.10)$$

Проще всего это уравнение решается в импульсном представлении. Используя (18.9), записываем его в виде

$$i\hbar\nabla_{\mathbf{p}}\psi_{\rho}(\mathbf{p}) = \rho\psi_{\rho}(\mathbf{p}). \quad (18.11)$$

Сравнивая это уравнение с уравнением (15.2), видим, что они отличаются только обозначением независимой переменной и знаком перед мнимой единицей. Поэтому аналогично (15.6) получаем

$$\psi_{\rho}(\mathbf{p}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\rho\right). \quad (18.12)$$

Это есть нормированная в соответствии с условием полноты обобщенная собственная функция оператора координаты в импульсном представлении, соответствующая точке непрерывного спектра $\mathbf{r} = \rho$. Конечно, найденное решение не может описывать какое-либо реальное состояние, что находится в полном соответствии с тем, что не существует ни одного состояния с определенным значением координаты (см. § 5).

С помощью (18.1) можно легко перевести функцию (18.12) в координатное представление:

$$\psi_{\rho}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \rho). \quad (18.13)$$

Это есть нормированная в соответствии с условием полноты обобщенная собственная функция оператора координаты в координатном представлении. Нетрудно видеть, что она удовлетворяет условию (2.17) ортонормированности функций непрерывного спектра:

$$\int \psi_{\rho}^*(\mathbf{r})\psi_{\rho'}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \delta(\rho - \rho'). \quad (18.14)$$

Согласно (Д4.12) для произвольной функции $\Psi(\mathbf{r}, t)$ можем написать

$$\Psi(\rho, t) = \int \psi_{\rho}^*(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}, t) d^3\mathbf{r}. \quad (18.15)$$

Это значит, что любая волновая функция в координатном представлении всегда может быть представлена в виде скалярного произведения типа (18.1) с обобщенной собственной функцией оператора координаты.

Конечно, в этом скалярном произведении обе функции должны быть взяты в одном и том же представлении. В данном случае это x -представление. Покажем, что при переходе к импульсному

представлению результат не изменится. Волновая функция состояния в p -представлении дается формулой (18.1). Найдем скалярное произведение этой функции с обобщенной собственной функцией оператора координаты в p -представлении:

$$\langle \psi_\rho(\mathbf{p}) | a(\mathbf{p}, t) \rangle = \int \psi_\rho^*(\mathbf{p}) a(\mathbf{p}, t) d^3\mathbf{p}.$$

Подставляя сюда (18.12) и (18.1), находим

$$\langle \psi_\rho(\mathbf{p}) | a(\mathbf{p}, t) \rangle = \Psi(\rho, t). \quad (18.16)$$

Сравнивая этот результат с (18.15), видим, что скалярное произведение действительно не зависит от выбора представления.

Таким образом, координатное и импульсное представления эквивалентны как с точки зрения описания состояний физических систем, так и в отношении структуры соответствующих математических выражений.

Теперь займемся важной задачей преобразования уравнения Шредингера из координатного представления в импульсное. Если гамильтониан частицы в координатном представлении имеет вид (8.1)

$$\hat{H}^{(x)} = \hat{\mathbf{p}}^2/2\mu + V(\mathbf{r}), \quad \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla_{\mathbf{r}}, \quad (18.17)$$

то в импульсном представлении согласно (18.7) и (18.9) он может быть записан так:

$$\hat{H}^{(p)} = \mathbf{p}^2/2\mu + V(\hat{\mathbf{r}}^{(p)}), \quad \hat{\mathbf{r}}^{(p)} = i\hbar\nabla_{\mathbf{p}}. \quad (18.18)$$

Здесь $V(\hat{\mathbf{r}}^{(p)})$ является операторной функцией, и ее действие на произвольную волновую функцию $a(\mathbf{p}, t)$ в импульсном представлении определяется соотношением (ДЗ.6). Для записи его в явном виде мы должны взять в качестве функций $\chi_f(\xi)$ обобщенные собственные функции $\psi_\rho(\mathbf{p})$ оператора координаты $\mathbf{r}^{(p)}$ в импульсном представлении. Тогда получаем

$$V(\hat{\mathbf{r}}^{(p)})a(\mathbf{p}, t) = \int \langle \psi_\rho(\mathbf{p}') | a(\mathbf{p}', t) \rangle V(\rho) \psi_\rho(\mathbf{p}) d^3\rho.$$

Подставляя сюда $\psi_\rho(\mathbf{p})$ из (18.12), находим

$$V(\hat{\mathbf{r}}^{(p)})a(\mathbf{p}, t) = \int W(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) a(\mathbf{p}', t) d^3\mathbf{p}', \quad (18.19)$$

где

$$W(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) = (2\pi\hbar)^{-3} \int V(\mathbf{r}) \exp\left(\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}' - \mathbf{p})\mathbf{r}\right) d^3\mathbf{r} \quad (18.20)$$

есть оператор потенциальной энергии в импульсном представлении. Он получается из оператора $V(\mathbf{r})$ потенциальной энергии в координатном представлении с помощью преобразования Фурье. Мы видим, что этот оператор является линейным интегральным оператором. Он зависит от двух независимых переменных \mathbf{p} и \mathbf{p}' . Такие потенциалы называются *нелокальными* в отличие от *локальных* потенциалов, являющихся функциями одной независимой переменной.

Мы видим, что в x -представлении оператор потенциальной энергии $V(\mathbf{r})$ является локальным, а в импульсном представлении становится нелокальным.

Рассмотрим сферически симметричный потенциал $V(\mathbf{r}) = V(|\mathbf{r}|)$. В этом случае интегрирование по угловым переменным в (18.20) легко выполняется, если полярную ось сферической системы координат направить по вектору

$$\mathbf{q} = \frac{1}{\hbar}(\mathbf{p}' - \mathbf{p}). \quad (18.21)$$

Получаем

$$W(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) = \frac{1}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty V(r) \frac{\sin qr}{q} r dr, \quad (18.22)$$

т. е. в этом случае W не зависит от направления вектора \mathbf{q} .

Важный частный случай:

$$V(r) = Ae^{-\varkappa r}/r, \quad (18.23)$$

где A и \varkappa — некоторые константы, причем $\varkappa \geq 0$. Подставляя (18.23) в (18.22), получаем

$$W(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) = \frac{1}{2\pi^2\hbar} \frac{A}{\hbar^2\varkappa^2 + (\mathbf{p}' - \mathbf{p})^2}. \quad (18.24)$$

Если потенциал $V(\mathbf{r})$ представим в виде ряда Тейлора, то нет необходимости пользоваться общей формулой (18.20). Значительно проще воспользоваться формулой (3) для операторной

функции и записать потенциал в p -представлении. Сделаем это для частного случая потенциала осциллятора:

$$V(\mathbf{r}) = \text{const } \mathbf{r}^2. \quad (18.25)$$

В p -представлении он принимает вид

$$V(\hat{\mathbf{r}}^{(p)}) = \text{const } (\hat{\mathbf{r}}^{(p)})^2; \quad \hat{\mathbf{r}}^{(p)} = i\hbar \nabla_{\mathbf{p}}. \quad (18.26)$$

Таким образом, если потенциал в x -представлении может быть разложен в ряд Тейлора, то в p -представлении он может быть представлен в виде дифференциального оператора.

В общем случае потенциал взаимодействия в импульсном представлении дается формулой (18.20), а уравнение Шредингера (7.1) в этом представлении принимает вид

$$i\hbar \frac{\partial a(\mathbf{p}, t)}{\partial t} = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} a(\mathbf{p}, t) + \int W(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) a(\mathbf{p}', t) d^3 \mathbf{p}'. \quad (18.27)$$

Следовательно, в импульсном представлении уравнение Шредингера в общем случае является интегродифференциальным уравнением. В частном случае потенциала (18.25) оно может быть представлено в виде дифференциального уравнения.

Уравнение Шредингера в p -представлении, конечно, эквивалентно уравнению Шредингера в x -представлении, поскольку одно получается из другого преобразованием Фурье. Однако в некоторых случаях уравнение в p -представлении решается проще, и этим широко пользуются в практических расчетах.

Упражнения к лекции 4

4.1. Найти распределение импульса частицы в основном состоянии линейного гармонического осциллятора.

4.2. Найти распределение импульса электрона в основном состоянии атома водорода (см. упражнение 1.6).

4.3. Записать гамильтониан линейного гармонического осциллятора в импульсном представлении.

4.4. Найти общее решение стационарного уравнения Шредингера для линейного гармонического осциллятора в импульсном представлении, воспользовавшись известным решением в координатном представлении. Получить тот же результат, решая непосредственно уравнение Шредингера в импульсном представлении.

4.5. Записать волновую функцию свободной частицы в импульсном представлении.

4.6. Получить приближенное выражение для энергии связи частицы с массой μ в одномерной прямоугольной яме конечной глубины V_0 , если ширина ямы a удовлетворяет соотношению $a \ll \hbar(2\mu V_0)^{-1/2}$. Оценить вероятность пребывания частицы внутри и вне ямы.

4.7. Проверить выполнение соотношения неопределенностей для координаты и импульса частицы, движущейся в одномерной прямоугольной яме с бесконечно высокими стенками.

4.8. Показать, что все точки непрерывного спектра при движении частицы в одномерной прямоугольной яме с одной бесконечно высокой стенкой невырождены.

4.9. Показать, что плоская волна (16.5) является обобщенной собственной функцией оператора \hat{L}_z и принадлежит собственному значению $L_z = 0$, если ось z направлена по вектору \mathbf{p} .

4.10. Записать кулоновский потенциал $V(r) = \frac{e_1 e_2}{r}$ в импульсном представлении.

ЛЕКЦИЯ 5

§ 19. Эквивалентные представления

В § 18 мы показали, как преобразуются волновые функции и операторы, если вместо пространственной координаты частицы \mathbf{r} взять в качестве независимой переменной ее импульс \mathbf{p} . Мы видели, что волновые функции подвергаются при этом преобразованию Фурье (18.1), которое является линейным и сохраняет нормировку волновой функции (см. (15.10)).

Теперь рассмотрим случай перехода от исходного к некоторому произвольному представлению. Обозначим через \hat{S} линейный оператор соответствующего преобразования волновых функций. Пусть ψ — волновая функция некоторого состояния в исходном представлении, тогда волновая функция этого же состояния в другом представлении есть

$$\psi' = \hat{S}\psi. \quad (19.1)$$

Нормировка волновой функции не должна зависеть от выбора представления, т. е.

$$\langle \widehat{S}\psi | \widehat{S}\psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle, \quad (19.2)$$

или

$$\langle \widehat{S}^+ \widehat{S}\psi | \psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle.$$

Отсюда следует, что оператор \widehat{S} должен удовлетворять условию

$$\widehat{S} + \widehat{S} = \widehat{I}, \quad (19.3)$$

т. е. должен быть унитарным (2).

Покажем, что скалярное произведение любых двух векторов ψ_1 и ψ_2 является инвариантом при изменении представления. Имеем

$$\begin{aligned} \psi'_1 &= \widehat{S}\psi_1, & \psi'_2 &= \widehat{S}\psi_2, \\ \langle \psi'_1 | \psi'_2 \rangle &= \langle \widehat{S}\psi_1 | \widehat{S}\psi_2 \rangle = \langle \psi_1 | \widehat{S}^+ \widehat{S}\psi_2 \rangle = \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle, \end{aligned}$$

т. е.

$$\langle \psi'_1 | \psi'_2 \rangle = \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle. \quad (19.4)$$

Пусть теперь \widehat{F} — некоторый линейный оператор в исходном представлении, а \widehat{F}' — соответствующий оператор в новом представлении. Выразим их друг через друга. Для этого допустим, что оператор \widehat{F} переводит произвольную функцию ψ_1 в функцию ψ_2 , т. е.

$$\psi_2 = \widehat{F}\psi_1. \quad (19.5)$$

Тогда \widehat{F}' должен переводить ψ'_1 в ψ'_2 , т. е.

$$\psi'_2 = \widehat{F}'\psi'_1. \quad (19.6)$$

Используя (19.1), получаем

$$\widehat{S}\psi_2 = \widehat{F}'\widehat{S}\psi_1.$$

Умножим обе части этого равенства слева на \widehat{S}^+ и учтем условие унитарности (19.3); тогда получим

$$\psi_2 = \widehat{S} + \widehat{F}'\widehat{S}\psi_1.$$

Сравнивая это выражение с (19.5), получаем

$$\widehat{F} = \widehat{S} + \widehat{F}'\widehat{S}. \quad (19.7)$$

Умножая обе части этого равенства слева на \widehat{S} , а справа на \widehat{S}^+ , получаем

$$\widehat{F}' = \widehat{S}\widehat{F}\widehat{S}^+. \quad (19.8)$$

Формулы (19.7) и (19.8) устанавливают связь между различными представлениями оператора некоторой физической величины F .

Итак, при изменении представления волновые функции, описывающие различные состояния системы, подвергаются унитарному преобразованию (19.1). Одновременно по закону (19.7) преобразуются операторы всех физических величин.

Важно отметить, что при изменении представления все алгебраические соотношения между операторами остаются неизменными. Пусть, например, в одном представлении имеет место равенство

$$\widehat{A}\widehat{B} = \widehat{C}.$$

Тогда в другом представлении левая часть принимает вид

$$\widehat{A}'\widehat{B}' = \widehat{S}\widehat{A}\widehat{S}^+ \cdot \widehat{S}\widehat{B}\widehat{S}^+ = \widehat{S}\widehat{A}(\widehat{S}^+\widehat{S})\widehat{B}\widehat{S}^+ = \widehat{S}(\widehat{A}\widehat{B})\widehat{S}^+ = \widehat{S}\widehat{C}\widehat{S}^+,$$

что равно правой части в этом же представлении, т. е.

$$\widehat{A}'\widehat{B}' = \widehat{C}'.$$

Поэтому, например, все коммутационные соотношения имеют один и тот же вид во всех представлениях.

Теперь убедимся в том, что все физические характеристики состояний инвариантны относительно любого унитарного преобразования векторов и операторов. Действительно, все физические величины и их распределения могут быть представлены в виде скалярных произведений некоторых векторов, которые в силу (19.4) не зависят от выбора представления.

В качестве примера рассмотрим среднее значение некоторой величины F в состоянии ψ :

$$\begin{aligned} \overline{F} &= \langle \psi' | \widehat{F}' | \psi' \rangle = \langle \widehat{S}\psi | \widehat{S}\widehat{F}\widehat{S}^+ | \widehat{S}\psi \rangle = \\ &= \langle \widehat{S}\psi | \widehat{S}\widehat{F}\psi \rangle = \langle \psi | \widehat{S}^+\widehat{S}\widehat{F}\psi \rangle = \langle \psi | \widehat{F} | \psi \rangle, \end{aligned}$$

т. е.

$$\langle \psi' | \widehat{F}' | \psi' \rangle = \langle \psi | \widehat{F} | \psi \rangle.$$

Следовательно, все представления, связанные друг с другом унитарными преобразованиями, являются эквивалентными. Так мы их и будем называть.

§ 20. Преобразования числовых функций и операторов при сдвиге и повороте системы отсчета

Как в классической, так и в квантовой механике часто приходится преобразовывать числовые функции из одной системы отсчета в другую. По существу это преобразование является чисто геометрическим и никак не связано с физическими особенностями системы. Рассмотрим этот математический вопрос на примере перехода в систему отсчета, которая сдвинута или повернута относительно исходной системы отсчета.

При сдвиге или повороте системы отсчета происходит преобразование координат точек пространства. Пусть P есть некоторая точка физического пространства, $\mathbf{r} = \{x, y, z\}$ — координаты ее радиус-вектора в исходной системе отсчета K , а $\mathbf{r}' = \{x', y', z'\}$ — координаты радиус-вектора этой же точки P в системе K' , которая получилась из K в результате сдвига или поворота координатных осей. Тогда

$$\mathbf{r}' = \hat{g}(\eta)\mathbf{r}, \quad (20.1)$$

где $\hat{g}(\eta)$ — оператор преобразования, зависящий от некоторых параметров η , определяющих величину и направление сдвига или поворота.

При сдвиге системы отсчета на вектор \mathbf{a} преобразование (20.1) имеет вид

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{a}. \quad (20.2)$$

При повороте осей системы отсчета на бесконечно малый угол $\delta\alpha$ вокруг оси, проходящей через начало координат параллельно единичному вектору \mathbf{n} , преобразование (20.1), как нетрудно непосредственно проверить, можно записать в виде

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \delta\alpha[\mathbf{n} \times \mathbf{r}], \quad (20.3)$$

где $[\mathbf{n} \times \mathbf{r}]$ есть векторное произведение векторов \mathbf{n} и \mathbf{r} .

Найдем закон преобразования числовой функции при переходе от одной системы отсчета к другой. Пусть $\varphi(\mathbf{r})$ есть некоторая функция, заданная в системе отсчета K . Это значит, что точке P физического пространства, имеющей в системе отсчета K координаты $\mathbf{r} = \{x, y, z\}$, сопоставляется некоторое число

$c = \varphi(\mathbf{r})$. В системе отсчета K' та же точка P будет иметь другие координаты $\mathbf{r}' = \{x', y', z'\}$, которые связаны с координатами \mathbf{r} формулой (20.1). Нам надо найти закон преобразования заданной функции $\varphi(\mathbf{r})$ при переходе из системы отсчета K в систему K' . Это значит, что мы должны найти такую функцию $\varphi'(\mathbf{r}')$, которая сопоставляет точке P физического пространства то же число c , которое ей сопоставляет функция $\varphi(\mathbf{r})$. Следовательно, функция $\varphi'(\mathbf{r}')$ определяется соотношением

$$\varphi'(\mathbf{r}') = \varphi(\mathbf{r}), \quad (20.4)$$

где \mathbf{r} и \mathbf{r}' связаны условием (20.1), а \mathbf{r} пробегает все значения из области определения функции $\varphi(\mathbf{r})$.

Используя (20.1), перепишем (20.4) в виде

$$\varphi'(\mathbf{r}') = \varphi(\widehat{g}^{-1}(\eta)\mathbf{r}'), \quad (20.5)$$

так как

$$\mathbf{r} = \widehat{g}^{-1}(\eta)\mathbf{r}'. \quad (20.6)$$

Следовательно, для нахождения функции $\varphi'(\mathbf{r}')$ в системе отсчета K' надо в функции $\varphi(\mathbf{r})$, заданной в системе K , произвести замену независимой переменной по формуле (20.6) и рассматривать полученную функцию как функцию новой переменной \mathbf{r}' .

Поскольку обозначение аргумента функции может быть произвольным, соотношение (20.5) можно, в частности, записать и в таком виде:

$$\varphi'(\mathbf{r}) = \varphi(\widehat{g}^{-1}(\eta)\mathbf{r}). \quad (20.7)$$

Введем оператор $\widehat{S}(\eta)$, преобразующий функцию φ в функцию φ' :

$$\varphi'(\mathbf{r}) = \widehat{S}(\eta)\varphi(\mathbf{r}). \quad (20.8)$$

Сравнивая (20.8) с (20.7), получаем следующую формулу для оператора преобразования $\widehat{S}(\eta)$:

$$\widehat{S}(\eta)\varphi(\mathbf{r}) = \varphi(\widehat{g}^{-1}(\eta)\mathbf{r}). \quad (20.9)$$

В случае преобразования сдвига (20.2) оператор \widehat{S} определяется вектором сдвига \mathbf{a} и называется *оператором трансляции*. Будем его обозначать символом $\widehat{T}(\mathbf{a})$. Следовательно,

$$\widehat{T}(\mathbf{a})\varphi(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r} + \mathbf{a}). \quad (20.10)$$

Разложим правую часть этого равенства в ряд Тейлора относительно точки \mathbf{r} :

$$\varphi(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\mathbf{a}\nabla_{\mathbf{r}})^k}{k!} \varphi(\mathbf{r}) = \exp(\mathbf{a}\nabla_{\mathbf{r}})\varphi(\mathbf{r}).$$

Сравнивая с (20.10), получаем

$$\hat{T}(\mathbf{a}) = \exp(\mathbf{a}\nabla_{\mathbf{r}}), \quad (20.11)$$

так как $\varphi(\mathbf{r})$ — произвольная функция.

Итак, при сдвиге системы отсчета на вектор \mathbf{a} любая числовая функция преобразуется по закону (20.8), а оператор преобразования дается формулой (20.11).

Для преобразования поворота (20.3) на бесконечно малый угол $\delta\alpha$ вокруг оси \mathbf{n} совершенно аналогично найдем *оператор поворота*

$$\hat{R}(\mathbf{n}, \delta\alpha) = \exp(\delta\alpha[\mathbf{n} \times \mathbf{r}]\nabla_{\mathbf{r}}). \quad (20.12)$$

Нетрудно проверить, что два последовательных поворота вокруг некоторой оси эквивалентны повороту на угол, равный сумме углов последовательных поворотов. Поэтому для нахождения оператора поворота вокруг оси \mathbf{n} на конечный угол α представим этот поворот в виде последовательности поворотов вокруг этой оси на малые углы $\Delta\alpha_i$:

$$\alpha = \sum_{i=1}^m \Delta\alpha_i.$$

Используя (20.12), получаем

$$\hat{R}(\mathbf{n}, \alpha) = \exp(\alpha[\mathbf{n} \times \mathbf{r}]\nabla_{\mathbf{r}}). \quad (20.13)$$

Рассмотренные нами преобразования числовых функций являются простыми следствиями геометрических свойств физического пространства, а поэтому имеют универсальный характер и широко используются в теоретической физике. В квантовой механике они применяются к волновым функциям, описывающим состояния квантовой системы.

Поскольку операторы импульса и момента импульса частицы согласно (3.2) и (3.12) есть

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla_{\mathbf{r}} \quad \text{и} \quad \hat{\mathbf{L}} = -i\hbar[\mathbf{r} \times \nabla_{\mathbf{r}}],$$

операторы (20.11) и (20.13) можно переписать в виде

$$\widehat{T}(\mathbf{a}) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{a} \widehat{\mathbf{p}}\right), \quad (20.14)$$

$$\widehat{R}(\mathbf{n}, \alpha) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \alpha (\mathbf{n} \widehat{\mathbf{L}})\right). \quad (20.15)$$

Следовательно, операторы импульса и момента импульса непосредственно связаны с преобразованиями сдвига и поворота.

Легко проверить, что найденные операторы трансляции $\widehat{T}(\mathbf{a})$ и поворота $\widehat{R}(\mathbf{n}, \alpha)$ унитарны. Поэтому для нахождения закона преобразования операторов \widehat{F} физических величин можно воспользоваться результатом (19.8) из предыдущего параграфа. Следовательно,

$$\widehat{F}' = \widehat{S} \widehat{F} \widehat{S}^+, \quad (20.16)$$

где \widehat{F}' — оператор в преобразованной системе отсчета.

Частным случаем преобразования сдвига является переход из одной инерциальной системы отсчета K в другую K' , движущуюся относительно первой системы со скоростью \mathbf{v} , а частным случаем преобразования поворота — переход во вращающуюся систему отсчета.

§ 21. Представление Шредингера и представление Гейзенберга

В § 1 мы ввели волновую функцию $\psi(\xi, t)$ для описания состояния системы в произвольный момент времени t . При этом распределение вероятностей физической величины F в этом состоянии в момент t согласно (2.24) и (2.25) определяется скалярным произведением функции $\psi(\xi, t)$ и собственной функции φ_n или обобщенной собственной функции χ_f оператора \widehat{F} :

$$\rho(F_n, t) = |\langle \varphi_n | \psi(t) \rangle|^2, \quad \rho(f, t) = |\langle \chi_f | \psi(t) \rangle|^2. \quad (21.1)$$

Поскольку оператор \widehat{F} обычно не зависит от времени, функция φ_n и χ_f тоже не зависят от t .

Временная зависимость волновой функции задается уравнением Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\xi, t)}{\partial t} = \widehat{H} \psi(\xi, t). \quad (21.2)$$

Если гамильтониан \widehat{H} не зависит от времени, то согласно (6.2) его решение можно записать в виде

$$\psi(\xi, t) = \widehat{U}(t, t_0 = 0)\psi(\xi, t_0 = 0), \quad (21.3)$$

где
$$\widehat{U}(t, t_0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\widehat{H} \cdot (t - t_0)\right) \quad (21.4)$$

есть оператор эволюции системы.

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

В § 19 было показано, что производя унитарное преобразование всех векторов пространства состояний L_2 и всех операторов, действующих в этом пространстве, можно получить новое описание физических свойств системы, совершенно эквивалентное исходному. В § 18 мы уже познакомились с двумя эквивалентными представлениями — координатным и импульсным. Характерной особенностью унитарного преобразования, связывающего эти представления, является его независимость от времени. Мы видели, что в этом случае изменение представления сводится к замене независимой переменной волновой функции, а эволюция волновой функции во времени по-прежнему описывается уравнением Шредингера (21.2).

Если же оператор унитарного преобразования зависит от времени, изменяется сам закон временной эволюции волновой функции состояния. Представление, в котором волновая функция изменяется во времени в соответствии с уравнением Шредингера, называется *представлением Шредингера*.

Сейчас мы рассмотрим другой способ описания временной эволюции системы, который называется *представлением Гейзенберга*. Оно получается из представления Шредингера с помощью унитарного преобразования

$$\widehat{S} = \widehat{U}^+(t, 0) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\widehat{H} \cdot t\right). \quad (21.5)$$

Будем обозначать через $\psi_{\text{Ш}}$ и $\widehat{F}_{\text{Ш}}$ волновые функции и операторы в представлении Шредингера, а через ψ_{Γ} и \widehat{F}_{Γ} — те же величины в представлении Гейзенберга. Тогда согласно (19.1) и (19.8) имеем

$$\psi_{\Gamma}(\xi, t) = \widehat{S}\psi_{\text{Ш}}(\xi, t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\widehat{H} \cdot t\right)\psi_{\text{Ш}}(\xi, t), \quad (21.6)$$

$$\widehat{F}_{\Gamma} = \widehat{S}\widehat{F}_{\text{Ш}}\widehat{S}^+ = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\widehat{H} \cdot t\right)\widehat{F}_{\text{Ш}}\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\widehat{H} \cdot t\right). \quad (21.7)$$

Подставляя (21.3) в (21.6), получаем

$$\psi_{\Gamma}(\xi, t) = \psi_{\text{Ш}}(\xi, t = 0), \quad (21.8)$$

т. е. в представлении Гейзенберга волновая функция состояния от времени не зависит и совпадает с волновой функцией в представлении Шредингера при $t = 0$. С другой стороны, согласно (21.7) операторы в этом представлении, вообще говоря, являются функциями времени, причем их вид существенно зависит от гамильтониана системы.

Исключением являются операторы интегралов движения. Действительно, для них согласно (8.3) имеем

$$[\widehat{F}_{\text{Ш}}, \widehat{H}_{\text{Ш}}] = 0.$$

Поэтому из (21.7) получаем

$$\widehat{F}_{\Gamma} = \widehat{F}_{\text{Ш}}, \quad (21.9)$$

т. е. гейзенберговские операторы интегралов движения не зависят от времени и совпадают с соответствующими шредингеровскими операторами. В частности, это относится к гамильтониану системы

$$\widehat{H}_{\Gamma} = \widehat{H}_{\text{Ш}} = \widehat{H}. \quad (21.10)$$

Переходим к нахождению распределений физических величин в представлении Гейзенберга. Как мы видели в § 19, скалярное произведение двух векторов не зависит от выбора представления. Поэтому формулы (21.1), записанные в представлении Шредингера, мы можем сразу переписать в представлении Гейзенберга:

$$\rho(F_n, t) = |\langle \varphi_{n\Gamma}(t) | \psi_{\Gamma} \rangle|^2, \quad \rho(f, t) = |\langle \chi_{f\Gamma}(t) | \psi_{\Gamma} \rangle|^2, \quad (21.11)$$

где $\{\varphi_{n\Gamma}(t)\}$ и $\{\chi_{f\Gamma}(t)\}$ являются собственными функциями и обобщенными собственными функциями гейзенберговского оператора $\widehat{F}_{\Gamma}(t)$. Эти функции зависят от времени, поскольку таковым является оператор $\widehat{F}_{\Gamma}(t)$, если только F не есть интеграл движения.

В § 6 мы отмечали, что, несмотря на эквивалентность соотношения (21.3) уравнению Шредингера (21.2), обычно для нахождения волновой функции $\psi(\xi, t)$ в произвольный момент времени t бывает проще решить дифференциальное уравнение, чем найти результат действия эволюционного оператора $\widehat{U}(t, 0)$ на волновую

функцию $\psi(\xi, 0)$. Аналогично этому в представлении Гейзенберга вычисление оператора по формуле (21.7) обычно бывает более сложной задачей, чем решение дифференциального уравнения, которое легко получается путем дифференцирования по времени равенства (21.7):

$$\frac{d\widehat{F}_\Gamma(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\widehat{H}, \widehat{F}_\Gamma(t)]. \quad (21.12)$$

При этом начальное условие есть

$$\widehat{F}_\Gamma(t=0) = \widehat{F}_{\text{Ш}}; \quad (21.13)$$

здесь предполагается, что $\widehat{F}_{\text{Ш}}$ не зависит от времени.

Уравнение (21.12) называется «уравнением движения» для гейзенберговского оператора $\widehat{F}_\Gamma(t)$. Оно вместе с начальным условием (21.13) эквивалентно соотношению (21.7). Уравнение (21.12) очень похоже на соотношение (8.1). Однако заметим, что тогда как (8.1) представляет собой определение оператора скорости изменения физической величины в представлении Шредингера, соотношение (21.12) есть уравнение для гейзенберговского оператора.

Нахождение собственных функций и обобщенных собственных функций оператора $\widehat{F}_\Gamma(t)$, необходимых для вычисления распределения (21.11) физической величины F , может оказаться непростой задачей. Значительно легче обычно найти низшие моменты распределения:

$$\overline{F}(t) = \langle \psi_\Gamma | \widehat{F}_\Gamma(t) | \psi_\Gamma \rangle, \quad (21.14)$$

$$D_F(t) = \langle \psi_\Gamma | \widehat{F}_\Gamma^2(t) | \psi_\Gamma \rangle - (\overline{F}(t))^2. \quad (21.15)$$

Описание эволюции системы в представлении Гейзенберга физически совершенно эквивалентно описанию в представлении Шредингера, так как эти представления связаны унитарным преобразованием. Однако конкретные вычисления для определенной задачи в одном представлении могут оказаться значительно проще, чем в другом.

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

В заключение заметим, что наряду с представлениями Шредингера и Гейзенберга возможны другие способы описания эволюции системы, которые определяются выбором унитарного преобразования, зависящего от времени. Наиболее распространенным из них является представление взаимодействия (см. упр. 5.3).

§ 22. Свободное движение и линейный гармонический осциллятор в представлении Гейзенберга

В качестве примера использования представления Гейзенберга рассмотрим одномерное движение частицы с массой μ в поле с потенциальной энергией $V(x)$. Найдем гейзенберговские операторы координаты и импульса частицы. Для этого можно воспользоваться общей формулой (21.7), но проще решить уравнения движения (21.12) для этих операторов:

$$\frac{d\hat{x}_\Gamma(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_\Gamma, \hat{x}_\Gamma(t)], \quad (22.1)$$

$$\frac{d\hat{p}_\Gamma(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_\Gamma, \hat{p}_\Gamma(t)], \quad (22.2)$$

где

$$\hat{H}_\Gamma = \frac{\hat{p}_\Gamma^2}{2\mu} + V(\hat{x}_\Gamma). \quad (22.3)$$

Для вычисления содержащихся в этих уравнениях коммутаторов воспользуемся инвариантностью всех операторных соотношений относительно изменения представления и известными значениями этих коммутаторов в представлении Шредингера. Получаем

$$[\hat{H}_\Gamma, \hat{x}_\Gamma] = \frac{1}{2\mu} [\hat{p}_\Gamma^2, \hat{x}_\Gamma] = -\frac{i\hbar}{\mu} \hat{p}_\Gamma,$$

$$[\hat{H}_\Gamma, \hat{p}_\Gamma] = [V(\hat{x}_\Gamma), \hat{p}_\Gamma] = i\hbar \frac{\partial V(x)}{\partial x} \Big|_{x=\hat{x}_\Gamma}.$$

Подставляя эти выражения в (22.1) и (22.2), получаем

$$\frac{d\hat{x}_\Gamma(t)}{dt} = \frac{\hat{p}_\Gamma(t)}{\mu}, \quad (22.4)$$

$$\frac{d\hat{p}_\Gamma(t)}{dt} = \frac{\partial V(x)}{\partial x} \Big|_{x=\hat{x}_\Gamma}. \quad (22.5)$$

Это есть система двух операторных дифференциальных уравнений относительно неизвестных функций $\hat{x}_\Gamma(t)$ и $\hat{p}_\Gamma(t)$, причем начальные условия согласно (21.13) имеют вид

$$\hat{x}_\Gamma(0) = \hat{x}_\text{Ш}, \quad \hat{p}_\Gamma(0) = \hat{p}_\text{Ш}. \quad (22.6)$$

Решим эту систему уравнений в случае свободного движения ($V = 0$):

$$\frac{d\hat{x}_\Gamma(t)}{dt} = \frac{\hat{p}_\Gamma(t)}{\mu}, \quad (22.7)$$

$$\frac{d\hat{p}_\Gamma(t)}{dt} = 0. \quad (22.8)$$

Поскольку эти уравнения линейны относительно неизвестных операторов, их можно решать так, как если бы вместо операторов стояли обычные функции. Получаем

$$\hat{p}_\Gamma(t) = \hat{p}_\text{Ш}, \quad \hat{x}_\Gamma(t) = \hat{x}_\text{Ш} + \left(\frac{t}{\mu}\right)\hat{p}_\text{Ш}. \quad (22.9)$$

Мы видим, что гейзенберговский оператор импульса свободной частицы не зависит от времени и совпадает со шредингеровским оператором импульса. Это находится в соответствии с (21.9), поскольку при свободном движении импульс сохраняется. Гейзенберговский оператор координаты свободной частицы линейно зависит от времени.

Теперь рассмотрим уравнения движения для гейзенберговских операторов координаты и импульса частицы, находящейся в поле линейного гармонического осциллятора:

$$V(x) = \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2. \quad (22.10)$$

Имеем

$$\frac{d\hat{x}_\Gamma(t)}{dt} = \frac{\hat{p}_\Gamma(t)}{\mu}, \quad (22.11)$$

$$\frac{d\hat{p}_\Gamma(t)}{dt} = -\mu\omega^2\hat{x}_\Gamma(t). \quad (22.12)$$

Решая эти линейные уравнения с начальными условиями (22.6), получаем

$$\hat{x}_\Gamma(t) = \hat{x}_\text{Ш} \cdot \cos \omega t + \left(\frac{\hat{p}_\text{Ш}}{\mu\omega}\right) \sin \omega t, \quad (22.13)$$

$$\hat{p}_\Gamma(t) = \hat{p}_\text{Ш} \cdot \cos \omega t - \mu\omega\hat{x}_\text{Ш} \sin \omega t. \quad (22.14)$$

В этом случае оба оператора периодически зависят от времени.

В § 13 было рассмотрено одномерное движение волнового пакета в поле гармонического осциллятора, а в § 16 — свободное движение того же пакета. При этом использовалось представление Шредингера. Сейчас мы рассмотрим те же задачи в представлении Гейзенберга.

Итак, волновая функция рассматриваемого состояния в представлении Шредингера при $t = 0$ согласно (16.10) имеет вид

$$\psi_{\text{Ш}}(x, t = 0) = (b\sqrt{\pi})^{-1/2} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(x - x_0)^2}{b^2}\right) \exp\left(\frac{i}{\hbar} p_0 x\right), \quad (22.15)$$

где b — некоторая константа, которая согласно (16.12) определяет дисперсии координатного и импульсного распределений в этом состоянии. В соответствии с (21.8) волновая функция состояния в представлении Гейзенберга совпадает с волновой функцией в представлении Шредингера при $t = 0$, т. е.

$$\psi_{\Gamma}(x) = \psi_{\text{Ш}}(x, t = 0). \quad (22.16)$$

Используя (21.14) и (21.15), можно легко найти среднее значение и дисперсию произвольной физической величины в любой момент времени, если известен оператор этой величины в гейзенберговском представлении.

Начнем со свободного движения. Для операторов координаты и импульса свободной частицы согласно (22.9) имеем следующие выражения в гейзенберговском координатном представлении:

$$\hat{p}_{\Gamma}(t) = -i\hbar \frac{d}{dx}, \quad \hat{x}_{\Gamma}(t) = x - i\hbar \frac{t}{\mu} \frac{d}{dx}. \quad (22.17)$$

Подставляя (22.17) и (22.15) в (21.14) и (21.15), находим:

$$\bar{p}(t) = p_0, \quad \bar{x}(t) = x_0 + \frac{p_0}{\mu} t, \quad (22.18)$$

$$D_p(t) = \frac{\hbar^2}{2b^2}, \quad D_x(t) = \frac{b^2}{2} \left(1 + \frac{\hbar^2 t^2}{\mu^2 b^4}\right). \quad (22.19)$$

Эти результаты совпадают с полученными в § 16.

Для операторов координаты и импульса линейного гармонического осциллятора согласно (22.13) и (22.14) в гейзенберговском

координатном представлении имеем

$$\widehat{x}_\Gamma(t) = x \cos \omega t + \frac{\sin \omega t}{\mu\omega} \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right), \quad (22.20)$$

$$\widehat{p}_\Gamma(t) = \cos \omega t \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) - \mu\omega x \sin \omega t. \quad (22.21)$$

Подставляя (22.20), (22.21) и (22.15) в (21.14) и (21.15), находим

$$\bar{p}(t) = p_0 \cos \omega t - x_0 \mu\omega \sin \omega t, \quad (22.22)$$

$$\bar{x}(t) = x_0 \cos \omega t + p_0 \frac{\sin \omega t}{\mu\omega}, \quad (22.23)$$

$$D_p(t) = \frac{\hbar^2}{2b^2} \cos^2 \omega t + \frac{b^2}{2} \mu^2 \omega^2 \sin^2 \omega t, \quad (22.24)$$

$$D_x(t) = \frac{b^2}{2} \cos^2 \omega t + \frac{\hbar^2}{2b^2} \frac{\sin^2 \omega t}{\mu^2 \omega^2}. \quad (22.25)$$

Здесь b , p_0 , x — произвольные параметры.

В § 13 рассматривалось движение осциллятора со специально выбранными значениями параметров

$$p_0 = 0, \quad b = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega}}. \quad (22.26)$$

Подставляя эти значения в (22.22)–(22.25), получаем:

$$\bar{p}(t) = -x_0 \mu\omega \sin \omega t, \quad \bar{x}(t) = x_0 \cos \omega t, \quad (22.27)$$

$$D_p(t) = \frac{\hbar^2}{2b^2}, \quad D_x(t) = \frac{b^2}{2}. \quad (22.28)$$

Мы видим, что в частном случае $b = (\hbar/\mu\omega)^{1/2}$ дисперсии импульса и координаты сохраняются во времени. Эти результаты совпадают с полученными в § 13.

Таким образом, переход к представлению Гейзенберга позволяет значительно упростить нахождение низших моментов распределений физических величин.

§ 23. Понятие вектора состояния. Обозначения Дирака «бра» и «кет»

В § 18 мы показали, что одно и то же состояние может описываться различными волновыми функциями в зависимости от

выбранного представления. Так, например, в координатном представлении это может быть некоторая функция $\Psi(\mathbf{r}, t)$, а в импульсном представлении это же состояние в тот же момент времени t будет описываться совершенно другой функцией $a(\mathbf{p}, t)$. При этом знание волновой функции в каком-нибудь одном представлении однозначно определяет ее вид в любом другом представлении. Например, зная $\Psi(\mathbf{r}, t)$, можно по формуле (18.1) найти $a(\mathbf{p}, t)$.

Особенностью координатного и импульсного представлений является то, что спектры операторов координаты и импульса непрерывны. Сейчас мы рассмотрим представление, задаваемое некоторым эрмитовым оператором \hat{G} с чисто дискретным спектром:

$$\hat{G}\varphi_n(\xi) = G_n\varphi_n(\xi), \quad \langle \varphi_n | \varphi_m \rangle = \delta_{nm}. \quad (23.1)$$

Совокупность всех его собственных функций $\{\varphi_n\}_1^\infty$ образует полный набор в L_2 , по которому можно однозначно разложить произвольную волновую функцию $\psi(\xi, t)$:

$$\psi(\xi, t) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n(t)\varphi_n(\xi), \quad (23.2)$$

где

$$a_n(t) = \langle \varphi_n(\xi) | \psi(\xi, t) \rangle. \quad (23.3)$$

Совокупность коэффициентов разложения $\{a_n(t)\}_1^\infty$ полностью определяет рассматриваемое состояние и называется волновой функцией этого состояния в представлении собственных функций оператора \hat{G} , или в G -представлении. Совокупность чисел $\{a_n(t)\}_1^\infty$ удобно представлять в виде одностолбцовой матрицы с бесконечным количеством элементов:

$$\{a_n(t)\}_1^\infty = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (23.4)$$

Таким образом, в G -представлении каждому состоянию однозначно сопоставляется последовательность комплексных чисел $\{a_n\}_1^\infty$, которая удовлетворяет уравнению замкнутости (Д1.5):

$$\sum_{n=1}^{\infty} |a_n|^2 = \|\psi\|^2 = 1. \quad (23.5)$$

Множество всех числовых последовательностей

$$f = \{x_n\}_1^\infty, \quad g = \{y_n\}_1^\infty, \quad \dots,$$

для которых

$$\sum_{n=1}^{\infty} |x_n|^2 < \infty, \quad \sum_{n=1}^{\infty} |y_n|^2 < \infty, \quad \dots$$

представляет собой бесконечномерное линейное пространство со следующими определениями операций сложения и умножения на число:

$$f + g = \{x_n + y_n\}_1^\infty, \quad \alpha f = \{\alpha x_n\}_1^\infty,$$

где α — произвольное комплексное число. Скалярное произведение в этом пространстве можно ввести с помощью соотношения

$$\langle f | g \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} x_n^* y_n. \quad (23.6)$$

Тогда норма вектора f может быть определена с помощью скалярного произведения:

$$\|f\| = +\sqrt{\langle f | f \rangle} = \sqrt{\sum_{n=1}^{\infty} |x_n|^2}. \quad (23.7)$$

Это нормированное пространство в математике обозначается символом l_2 . Оно является бесконечномерным аналогом конечномерного евклидова пространства.

Мы видим, что каждому элементу пространства L_2 по формуле (23.3) можно поставить в соответствие один и только один элемент пространства l_2 и наоборот, причем алгебраическим операциям над элементами из L_2 соответствуют те же операции над их образами в l_2 , а нормы соответствующих друг другу элементов из L_2 и l_2 равны в силу (23.5). Следовательно, пространства L_2 и l_2 алгебраически изоморфны и изометричны. Поэтому для описания квантово-механических состояний мы можем использовать векторы как из L_2 , так и из l_2 .

В §§ 18, 19 мы показали, что все представления, связанные унитарными преобразованиями, эквивалентны, потому что распределения всех физических величин одинаковы во всех представлениях. Действительно, как мы видели, скалярное произведение любых двух векторов является инвариантом унитарного

преобразования, а все распределения физических величин всегда можно представить в виде соответствующих скалярных произведений.

Эта ситуация совершенно аналогична той, которая имеет место в конечномерном линейном пространстве при переходе от одного ортонормированного базиса к другому. Если вектор a характеризовать совокупностью его проекций на базисные орты $\{a_1, a_2, \dots, a_n\}$, то эта совокупность чисел является определенной только в том случае, если базис фиксирован. При переходе к другому базису координаты вектора изменяются. Однако это преобразование унитарно, а поэтому сохраняет значение скалярного произведения любой пары векторов.

Так, мы видим, что одно и то же состояние в зависимости от выбранного представления может характеризоваться тем или иным множеством чисел. Если представление задается оператором с чисто дискретным спектром, это множество дискретное. Если представление задается оператором с чисто непрерывным спектром, множество тоже непрерывное. Возможен и смешанный случай.

Для описания состояния системы безотносительно к выбранному представлению в квантовой механике вводится понятие *вектора состояния*, который является элементом абстрактного гильбертова пространства \mathcal{H} . Для обозначения вектора состояния Дираком был предложен специальный символ

$$|a\rangle, \quad (23.8)$$

где a играет роль идентификатора состояния. Вектор состояния $|a\rangle$ не является числом; он аналогичен введенному выше вектору a конечномерного линейного пространства. В математике показывается, что все гильбертовы пространства изоморфны друг другу. Поэтому пространства L_2, l_2, \mathcal{H} эквивалентны с точки зрения их использования для описания состояний.

Обозначим через $\{|F_n\rangle\}$ совокупность собственных векторов оператора \hat{F} физической величины F в пространстве \mathcal{H} и рассмотрим множество скалярных произведений $\{\langle F_n|a\rangle\}$. Это множество чисел является волновой функцией

$$\psi_a(F_n) = \langle F_n|a\rangle \quad (23.9)$$

состояния $|a\rangle$ в представлении физической величины F . Символ a называется *индексом состояния*, а символ F_n — *индексом представления*. Например, в рассмотренном выше G -представлении

роль $|F_n\rangle$ играют собственные векторы оператора \hat{G} с чисто дискретным спектром, а соотношение (23.9) имеет вид (23.3). В координатном представлении роль $|F_n\rangle$ играют обобщенные собственные векторы оператора координаты \hat{r} , а соотношение (23.9) записывается в виде (18.15) или (18.16). В импульсном представлении роль $|F_n\rangle$ играют обобщенные собственные векторы оператора импульса \hat{p} , а соотношение (23.9) записывается в виде (18.1). Множество чисел $\langle F_n|a\rangle$, т. е. числовая функция $\psi_a(F_n)$, аналогично введенному выше множеству чисел $\{a_1, a_2, \dots, a_n\}$, являющихся координатами вектора a в конечномерном линейном пространстве.

Итак, в квантовой механике роль базисных ортов играют собственные векторы и обобщенные собственные векторы операторов физических величин некоторого полного набора. В представлении Шредингера базисные орты остаются постоянными во времени, а эволюция состояния описывается изменением со временем вектора состояния. Этому соответствует изменение значений проекций вектора состояния на базисные орты, что изображается зависящей от времени волновой функцией. В представлении Гейзенберга операторы физических величин зависят от времени, а поэтому зависят от времени соответствующие базисные орты. Следовательно, представлению Гейзенберга отвечает выбор такой системы базисных ортов, которая непрерывно изменяет свое положение в гильбертовом пространстве с течением времени. При этом закон движения базиса определяется гамильтонианом системы. Вектор состояния в представлении Гейзенберга от времени не зависит, что изображается постоянной во времени волновой функцией.

Мы видим, что в квантовой механике все распределения физических величин выражаются через скалярные произведения $\langle b|a\rangle$ векторов $|a\rangle$ и $|b\rangle$ абстрактного гильбертова пространства \mathcal{H} . Самостоятельный смысл можно придать не только правой части $|a\rangle$ этого скобочного обозначения, но и его левой части $\langle b|$. Для этого надо рассмотреть множество всех линейных непрерывных функционалов (числовых функций), которые можно построить в абстрактном гильбертовом пространстве \mathcal{H} . Это множество называется в математике сопряженным пространством и обозначается символом \mathcal{H}^* . Замечательной особенностью пары пространств \mathcal{H} и \mathcal{H}^* является то, что любой элемент φ пространства \mathcal{H}^* можно представить в виде

$$\varphi(a) = \langle b|a\rangle, \quad (23.10)$$

т. е. каждому элементу $\varphi \in \mathcal{H}^*$ можно поставить во взаимно одно-

значное соответствие вектор $|b\rangle \in \mathcal{H}$; это соответствие является изоморфизмом. Следовательно, символ $\langle b|$ можно рассматривать как обозначение некоторого линейного непрерывного функционала в пространстве состояний \mathcal{H} .

Обозначения $|a\rangle$ и $\langle b|$ были введены Дираком. Он же предложил специальные названия для этих объектов: «бра» (bra) для $\langle b|$ и «кет» (ket) для $|a\rangle$. Эти термины являются частями английского слова bracket (скобка) и соответствуют тому, что значение функционала $\langle b|$ на векторе $|a\rangle$ дается полным скобочным символом $\langle b|a\rangle$. Поскольку согласно (1.5)

$$\langle b|a\rangle = \langle a|b\rangle^*, \quad (23.11)$$

значение функционала $\langle b|$ на векторе $|a\rangle$ совпадает с комплексно-сопряженным значением функционала $\langle a|$ на векторе $|b\rangle$.

В качестве примера, иллюстрирующего удобства обозначений Дирака, найдем обобщенную собственную функцию оператора координаты по известной обобщенной собственной функции оператора импульса. Согласно (15.6) для последней функции имеем

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle = (2\pi\hbar)^{-3/2} \exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\mathbf{r}\right). \quad (23.12)$$

Используя (23.11), отсюда получаем

$$\langle \mathbf{p}|\mathbf{r}\rangle = \langle \mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle^*,$$

т. е. обобщенная собственная функция оператора координаты в импульсном представлении есть

$$\varphi_{\mathbf{r}}(\mathbf{p}) = \langle \mathbf{p}|\mathbf{r}\rangle = (2\pi\hbar)^{-3/2} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\mathbf{r}\right). \quad (23.13)$$

Этот результат, конечно, совпадает с (18.12) (см. также упр. 4.6).

Итак, сочетание бра $\langle b|$ с кет $|a\rangle$, стоящим справа от него, есть скалярное произведение $\langle b|a\rangle$, т. е. число. Определенный смысл имеет также сочетание бра с кет, стоящим слева от него:

$$P \equiv |b\rangle\langle a|. \quad (23.14)$$

Пусть $|\xi\rangle$ есть некоторый кет, тогда

$$P|\xi\rangle = |b\rangle\langle a|\xi\rangle, \quad (23.15)$$

т. е. по отношению к любому кет $|\xi\rangle$, стоящему справа, P есть линейный оператор, переводящий в кет $|b\rangle$, умноженный на комплексное число $\langle a|\xi\rangle$. Теперь пусть $\langle\xi|$ есть некоторый бра, тогда

$$\langle\xi|P = \langle\xi|b\rangle\langle a|, \quad (23.16)$$

т. е. по отношению к любому бра $\langle \xi |$, стоящему слева, P есть антилинейный оператор, переводящий его в бра $\langle a |$, умноженный на комплексное число $\langle \xi | b \rangle$.

Рассмотрим частный случай:

$$\hat{P}_m = |\varphi_m\rangle\langle\varphi_m|, \quad (23.17)$$

где $\{|\varphi_m\rangle\}_1^\infty$ — некоторый полный ортонормированный набор векторов. Пусть $|\xi\rangle$ — некоторый произвольный вектор, тогда

$$\hat{P}_m|\xi\rangle = |\varphi_m\rangle\langle\varphi_m|\xi\rangle. \quad (23.18)$$

Легко видеть, что это есть кет, который является проекцией вектора $|\xi\rangle$ на базисный вектор $|\varphi_m\rangle$, т. е. \hat{P}_m есть оператор проектирования произвольного вектора $|\xi\rangle$ на базисный вектор $|\varphi_m\rangle$.

Далее рассмотрим оператор

$$\hat{P} = \sum_{m=1}^{\infty} \hat{P}_m = \sum_{m=1}^{\infty} |\varphi_m\rangle\langle\varphi_m|. \quad (23.19)$$

Согласно (23.18) получаем

$$\hat{P}|\xi\rangle = \sum_{m=1}^{\infty} \hat{P}_m|\xi\rangle = \sum_{m=1}^{\infty} |\varphi_m\rangle\langle\varphi_m|\xi\rangle. \quad (23.20)$$

Поскольку набор $\{|\varphi_m\rangle\}_1^\infty$ по условию является полным, это выражение имеет смысл разложения вектора $|\xi\rangle$ по ортонормированному базису. Поэтому

$$\hat{P}|\xi\rangle = |\xi\rangle,$$

т. е.

$$\hat{P} = \hat{I}.$$

Итак,

$$\sum_{m=1}^{\infty} |\varphi_m\rangle\langle\varphi_m| = \hat{I}, \quad (23.21)$$

т. е. единичный оператор всегда может быть представлен в виде суммы операторов проектирования на каждый из векторов любого полного набора.

Предположим, что векторы $\{|\varphi_m\rangle\}_1^\infty$ являются собственными векторами некоторого оператора \hat{F} , т. е.

$$\hat{F}|\varphi_m\rangle = F_m|\varphi_m\rangle. \quad (23.22)$$

Действуя оператором \hat{F} на обе части равенства (23.21) и принимая во внимание (23.22), получаем

$$\hat{F} = \sum_{m=1}^{\infty} F_m \hat{P}_m. \quad (23.23)$$

Это разложение оператора \hat{F} по операторам \hat{P}_m проектирования на его собственные векторы называется *спектральным представлением* оператора \hat{F} .

Упражнения к лекции 5

5.1. Построить в импульсном представлении гейзенберговский оператор координаты $\hat{x}(t)$ для свободного движения частицы.

5.2. Построить в импульсном представлении гейзенберговские операторы $\hat{x}(t)$ и $\hat{p}(t)$ для линейного гармонического осциллятора.

5.3. Найти уравнение движения для операторов в так называемом «представлении взаимодействия». Волновые функции в этом представлении получаются из волновых функций в представлении Шредингера с помощью унитарного преобразования: $\psi_{\text{вз}} = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \psi_{\text{Ш}}$, где \hat{H}_0 — часть полного гамильтониана $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$, \hat{V} — оператор «взаимодействия».

5.4. Найти среднее значение и дисперсию энергии линейного гармонического осциллятора с потенциальной энергией $V(x) = (\mu/2)\omega^2 x^2$ в состоянии (22.15).

5.5. Найти среднее значение и дисперсию энергии свободной частицы в состоянии (22.15).

5.6. Оценить скорость расплывания волновых пакетов, описывающих свободное движение следующих частиц:

а) электрон, первоначально локализованный в области диаметром $\sim 10^{-8}$ см;

б) нейтрон, первоначально локализованный в области диаметром $\sim 10^{-13}$ см;

в) макроскопическая частица с массой 1 мг, первоначально локализованная в области диаметром 1 мм.

5.7. Найти импульсное распределение в состоянии (22.15).

5.8. Показать, что матрица оператора преобразования (20.1) для поворота на бесконечно малый угол $\delta\alpha$ вокруг направления $\mathbf{n} = \{n_x, n_y, n_z\}$ имеет вид

$$\widehat{g}(\mathbf{n}, \delta\alpha) = \begin{pmatrix} 1 & n_z\delta\alpha & -n_y\delta\alpha \\ -n_z\delta\alpha & 1 & n_x\delta\alpha \\ n_y\delta\alpha & -n_x\delta\alpha & 1 \end{pmatrix}.$$

5.9. Показать, что оператор $\widehat{g}(\mathbf{n}, \delta\alpha)$ из упражнения 5.8 удовлетворяет коммутационному соотношению

$$\widehat{g}(x, \delta\varphi_x)\widehat{g}(y, \delta\varphi_y) - \widehat{g}(y, \delta\varphi_y)\widehat{g}(x, \delta\varphi_x) = \widehat{I} - \widehat{g}(z, \delta\varphi_z),$$

где $\delta\varphi_z = \delta\varphi_x\delta\varphi_y$.

ЛЕКЦИЯ 6

§ 24. Матричная формулировка квантовой механики

1. Общие положения

В § 23 было показано, что произвольному состоянию квантовой системы можно поставить в соответствие элемент гильбертова пространства l_2 , т. е. некоторую бесконечную последовательность комплексных чисел. Пусть $\psi(\xi)$ — волновая функция состояния в пространстве L_2 . В пространстве l_2 этому состоянию соответствует вектор $\{a_n\}_1^\infty$, компоненты которого согласно (23.3) имеют вид

$$a_n = \langle \varphi_n(\xi) | \psi(\xi) \rangle, \quad (24.1)$$

где $\{\varphi_n(\xi)\}_1^\infty$ — некоторый базис в L_2 . В качестве элементов этого базиса мы взяли собственные функции некоторого эрмитова оператора \widehat{G} с чисто дискретным спектром.

Теперь установим соответствие операторов, действующих в пространствах L_2 и l_2 . Пусть \widehat{F} есть некоторый линейный оператор, определенный в L_2 , а $\psi(\xi)$ — произвольный вектор из его области определения. образом вектора $\psi \in L_2$ в пространстве l_2 является вектор (24.1), а образом вектора $\widehat{F}\psi \in L_2$ является вектор $\{\langle \varphi_n | \widehat{F}\psi \rangle\}_1^\infty$. Используя (23.2) и (23.3), находим:

$$\langle \varphi_n | \widehat{F}\psi \rangle = \langle \varphi_n | \widehat{F} \sum_{m=1}^{\infty} \langle \varphi_m | \psi \rangle \varphi_m \rangle = \sum_{m=1}^{\infty} \langle \varphi_n | \widehat{F} | \varphi_m \rangle \langle \varphi_m | \psi \rangle. \quad (24.2)$$

Следовательно, оператору \hat{F} , действующему в L_2 , соответствует в пространстве l_2 матрица с элементами

$$F_{nm} = \langle \varphi_n | \hat{F} | \psi_m \rangle, \quad (24.3)$$

имеющая бесконечное количество строк и столбцов:

$$\{F_{nm}\}_{n,m=1}^{\infty} = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & F_{13} & \dots & F_{1n} & \dots \\ F_{21} & F_{22} & F_{23} & \dots & F_{2n} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ F_{n1} & F_{n2} & F_{n3} & \dots & F_{nn} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}. \quad (24.4)$$

Первый индекс элемента F_{nm} мы используем для обозначения номера строки, а второй — для обозначения номера столбца, на пересечении которых находится элемент. Элементы этой матрицы называются *матричными элементами оператора \hat{F}* и полностью определяются его видом в L_2 и полным набором собственных функций $\{\varphi_n\}_1^{\infty}$ оператора \hat{G} , также заданных в L_2 . Поэтому говорят, что матрица (24.4) есть оператор \hat{F} в G -представлении.

Выразим среднее значение физической величины F в некотором состоянии $\psi \in L_2$ через матрицы оператора \hat{F} и вектора ψ в G -представлении:

$$\begin{aligned} \bar{F} &= \langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle = \sum_n \langle \varphi_n | \psi \rangle^* \langle \varphi_n | \hat{F} | \psi \rangle = \\ &= \sum_n \langle \varphi_n | \psi \rangle^* \sum_m F_{nm} \langle \varphi_m | \psi \rangle = \sum_{nm} \langle \psi | \varphi_n \rangle F_{nm} \langle \varphi_m | \psi \rangle, \end{aligned}$$

т. е.

$$\bar{F} = \sum_{nm} a_n^* F_{nm} a_m. \quad (24.5)$$

Здесь мы последовательно воспользовались формулами (23.6), (24.1), (24.2). Вектор $\{a_n^*\}_1^{\infty}$ удобно представлять в виде однострочной матрицы с бесконечным количеством элементов:

$$\{a_n^*\}_1^{\infty} \equiv (a_1^* a_2^*, \dots, a_n^* \dots). \quad (24.6)$$

Представляя вектор $\{a_m\}_1^{\infty}$ в виде однострочной матрицы, мы можем записать (24.5) в виде произведения трех матриц, используя обычное определение матричного произведения («строка на

столбец»):

$$\bar{F} = (a_1^* a_2^*, \dots, a_n^* \dots) \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & F_{13} & \dots & F_{1n} & \dots \\ F_{21} & F_{22} & F_{23} & \dots & F_{2n} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ F_{n1} & F_{n2} & F_{n3} & \dots & F_{nn} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (24.7)$$

Рассмотрим некоторые свойства матричного представления операторов.

$$1) \quad \widehat{F}\psi(\xi) = \sum_n \langle \varphi_n | \widehat{F}\psi \rangle \varphi_n(\xi) = \sum_{nm} F_{nm} \langle \varphi_m | \psi \rangle \varphi_n(\xi). \quad (24.8)$$

Здесь мы воспользовались формулой (24.2). В частности, при $\psi = \varphi_m$ получаем

$$\widehat{F}\varphi_m(\xi) = \sum_n F_{nm} \varphi_n(\xi). \quad (24.9)$$

$$2) \quad \langle \varphi_n | \widehat{F} | \varphi_m \rangle = \langle \varphi_m | \widehat{F}^+ | \varphi_n \rangle^*, \quad (24.10)$$

так как

$$\begin{aligned} \langle \varphi_n | \widehat{F} | \varphi_m \rangle &= \langle \varphi_n | \widehat{F}\varphi_m \rangle = \langle \widehat{F}^+ \varphi_n | \varphi_m \rangle = \\ &= \langle \varphi_m | \widehat{F}^+ \varphi_n \rangle^* = \langle \varphi_m | \widehat{F}^+ | \varphi_n \rangle^*. \end{aligned}$$

Если $\widehat{F} = \widehat{F}^+$, то отсюда получаем

$$\langle \varphi_n | \widehat{F} | \varphi_m \rangle = \langle \varphi_m | \widehat{F} | \varphi_n \rangle^*, \quad (24.11)$$

т. е.

$$F_{nm} = F_{mn}^*.$$

Следовательно, эрмитову оператору, заданному в L_2 , соответствует в пространстве l_2 эрмитова матрица.

$$3) \quad \langle \varphi_n | \widehat{F}_1 \widehat{F}_2 | \varphi_m \rangle = \sum_l \langle \varphi_n | \widehat{F}_1 | \varphi_l \rangle \langle \varphi_l | \widehat{F}_2 | \varphi_m \rangle. \quad (24.12)$$

Для доказательства этого соотношения используем формулу (24.9)

$$\begin{aligned} \langle \varphi_n | \widehat{F}_1 \widehat{F}_2 | \varphi_m \rangle &= \langle \varphi_n | \widehat{F}_1 | \widehat{F}_2 \varphi_m \rangle = \\ &= \langle \varphi_n | \widehat{F}_1 | \sum_l \langle \varphi_l | \widehat{F}_2 | \varphi_m \rangle \varphi_l(\xi) \rangle = \sum_l \langle \varphi_n | \widehat{F}_1 | \varphi_l \rangle \langle \varphi_l | \widehat{F}_2 | \varphi_m \rangle. \end{aligned}$$

Таким образом, произведению двух линейных операторов в L_2 соответствует в l_2 произведение их матриц.

$$4) \quad \langle \varphi_n | \widehat{G} | \varphi_m \rangle = G_m \delta_{nm}, \quad (24.13)$$

если $\widehat{G}\varphi_m = G_m\varphi_m$. Следовательно, матрица оператора в представлении его собственных функций диагональна, а диагональными элементами являются собственные значения оператора.

Используя эти свойства матричных элементов, можно любое операторное выражение, заданное в L_2 , записать в матричной форме, т. е. преобразовать в пространство l_2 . Пусть, например, имеем в L_2

$$\widehat{C} = [\widehat{A}, \widehat{B}].$$

Образ этого соотношения в l_2 есть

$$\langle \varphi_n | \widehat{C} | \varphi_m \rangle = \sum_l (\langle \varphi_n | \widehat{A} | \varphi_l \rangle \langle \varphi_l | \widehat{B} | \varphi_m \rangle - \langle \varphi_n | \widehat{B} | \varphi_l \rangle \langle \varphi_l | \widehat{A} | \varphi_m \rangle);$$

здесь мы воспользовались соотношением (24.12).

Теперь рассмотрим вопрос о преобразовании матриц векторов и матриц операторов при переходе от одного представления к другому.

Пусть \widehat{B} и \widehat{G} — два эрмитовых оператора с чисто дискретными спектрами:

$$\begin{aligned} \widehat{B}\psi_n(\xi) &= B_n\psi_n(\xi), & \langle \psi_n | \psi_m \rangle &= \delta_{nm}, \\ \widehat{G}\varphi_n(\xi) &= G_n\varphi_n(\xi), & \langle \varphi_n | \varphi_m \rangle &= \delta_{nm}. \end{aligned} \quad (24.14)$$

Базисы $\{\psi_n\}_1^\infty$ и $\{\varphi_n\}_1^\infty$ определяют два матричных представления (B -представление и G -представление соответственно). Каждый вектор B -базиса можно разложить по векторам G -базиса:

$$\psi_n(\xi) = \sum_{m=1}^{\infty} \langle \varphi_m | \psi_n \rangle \varphi_m(\xi). \quad (24.15)$$

Введем обозначение:

$$S_{mn} \equiv \langle \varphi_m | \psi_n \rangle. \quad (24.16)$$

Тогда (24.15) принимает вид

$$\psi_n = \sum_m S_{mn} \varphi_m, \quad (24.17)$$

т. е. $\widehat{S} = \{S_{mn}\}_{m,n=1}^{\infty}$ есть матрица линейного преобразования набора $\{\varphi_n\}_1^{\infty}$ в набор $\{\psi_n\}_1^{\infty}$. Поскольку оба этих базиса ортонормированы, матрица \widehat{S} унитарна:

$$\widehat{S}\widehat{S}^+ = \widehat{I}. \quad (24.18)$$

Пусть $\psi(\xi)$ есть вектор некоторого состояния в пространстве L_2 . В B -представлении в пространстве l_2 ему соответствует вектор

$$\Psi = \{\langle\psi_n|\psi\rangle\}_1^{\infty}, \quad (24.19)$$

а в G -представлении — вектор

$$\Psi' = \{\langle\varphi_n|\psi\rangle\}_1^{\infty}. \quad (24.20)$$

Найдем связь между этими двумя векторами в l_2 . Используя определение (24.16), получаем:

$$\begin{aligned} \langle\varphi_n|\psi\rangle &= \langle\varphi_n|\sum_m\langle\psi_m|\psi\rangle\psi_m\rangle = \\ &= \sum_m\langle\varphi_n|\psi_m\rangle\langle\psi_m|\psi\rangle = \sum_m S_{nm}\langle\psi_m|\psi\rangle, \end{aligned}$$

т. е.

$$\langle\varphi_n|\psi\rangle = \sum_m S_{nm}\langle\psi_m|\psi\rangle, \quad (24.21)$$

или

$$\Psi' = \widehat{S}\Psi. \quad (24.22)$$

Таким образом, и в матричной формулировке квантовой механики преобразование вектора состояния при переходе от одного представления к другому является унитарным. Поэтому для получения закона преобразования операторов мы можем воспользоваться теми результатами, которые были получены в § 19, где рассматривались произвольные унитарные преобразования линейного пространства. Пусть \widehat{F} есть оператор в B -представлении, а \widehat{F}' — соответствующий оператор в G -представлении. Согласно (19.8) они связаны соотношением

$$\widehat{F}' = \widehat{S}\widehat{F}\widehat{S}^+. \quad (24.23)$$

Отсюда получаем соотношение между матрицами оператора в этих представлениях:

$$F'_{nm} = \sum_{kp} S_{nk}F_{kp}S_{pm}^+ = \sum_{kp} S_{nk}F_{kp}S_{mp}^*, \quad (24.24)$$

или

$$\langle \varphi_n | \widehat{F}' | \varphi_m \rangle = \sum_{kp} \langle \varphi_n | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \widehat{F} | \psi_p \rangle \langle \psi_p | \varphi_m \rangle. \quad (24.25)$$

Преобразования из G -представления в B -представление сразу получаются из (24.22) и (24.23):

$$\Psi = \widehat{S}^+ \Psi', \quad (24.26)$$

$$\widehat{F} = \widehat{S}^+ \widehat{F}' \widehat{S}. \quad (24.27)$$

Заметим, что, используя разложение (23.21) единичного оператора, можно сразу получить любую из выведенных в этом параграфе формул перехода от одного представления к другому. Получим, например, формулу (24.25):

$$\begin{aligned} \langle \varphi_n | \widehat{F} | \varphi_m \rangle &= \langle \varphi_n | \widehat{I} \cdot \widehat{F} \cdot \widehat{I} | \varphi_m \rangle = \\ &= \left\langle \varphi_n \left| \left(\sum_{k=1}^{\infty} |\psi_k\rangle \langle \psi_k| \right) \cdot \widehat{F} \cdot \left(\sum_{p=1}^{\infty} |\psi_p\rangle \langle \psi_p| \right) \right| \varphi_m \right\rangle = \\ &= \sum_{kp} \langle \varphi_n | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \widehat{F} | \psi_p \rangle \langle \psi_p | \varphi_m \rangle. \end{aligned}$$

Отметим одну важную особенность матричного представления операторов: при изменении представления след матрицы оператора не изменяется. Действительно,

$$\text{Sp } \widehat{F}' = \text{Sp}(\widehat{S} \widehat{F} \widehat{S}^+) = \text{Sp}(\widehat{S}^+ \widehat{S} \widehat{F}) = \text{Sp } \widehat{F}. \quad (24.28)$$

Мы воспользовались здесь унитарностью матрицы \widehat{S} и тем, что след произведения матриц не изменяется при циклической перестановке сомножителей.

Оператор \widehat{F} в представлении своих собственных функций $\{\psi_n\}_1^{\infty}$ имеет диагональный вид

$$\langle \psi_n | \widehat{F} | \psi_m \rangle = F_m \delta_{nm}, \quad (24.29)$$

где $\{F_m\}_1^{\infty}$ — множество всех собственных значений оператора \widehat{F} . Поэтому из (24.28) получаем

$$\text{Sp } \widehat{F}' = \text{Sp } \widehat{F} = \sum_n F_n. \quad (24.30)$$

2. Задача на собственные значения

В пространстве L_2 уравнение на собственные значения оператора \widehat{F} имеет вид

$$\widehat{F}\psi_n(\xi) = F_n\psi_n(\xi). \quad (24.31)$$

Сведем эту задачу к задаче на собственные значения соответствующей матрицы.

Выбирая в качестве базиса в L_2 множество собственных векторов $\{\varphi_m\}_1^\infty$ некоторого эрмитова оператора \widehat{G} , имеющего чисто дискретный спектр, получим образ этого уравнения в пространстве l_2 :

$$\sum_{m=1}^{\infty} F_{km}a_m^{(n)} = F_n a_k^{(n)}, \quad (24.32)$$

где

$$a_m^{(n)} = \langle \varphi_m | \psi_n \rangle, \quad F_{km} = \langle \varphi_k | \widehat{F} | \varphi_m \rangle. \quad (24.33)$$

В этом уравнении неизвестными являются собственные значения F_n и $\{a_m^{(n)}\}_{m=1}^\infty$ — компоненты собственного вектора ψ_n в G -представлении.

Представим (24.32) в виде

$$\sum_{m=1}^{\infty} (F_{km} - F_n \delta_{km}) a_m^{(n)} = 0, \quad k = 1, 2, 3, \dots \quad (24.34)$$

Это есть бесконечная система алгебраических линейных однородных уравнений относительно величин $\{a_m^{(n)}\}_{m=1}^\infty$. Система имеет нетривиальные решения тогда и только тогда, когда определитель матрицы ее коэффициентов равен нулю:

$$\det \|F_{km} - F_n \delta_{km}\| = 0, \quad (24.35)$$

т. е.

$$\begin{vmatrix} F_{11} - F_n & F_{12} & F_{13} & \dots \\ F_{21} & F_{22} - F_n & F_{23} & \dots \\ F_{31} & F_{32} & F_{33} - F_n & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0. \quad (24.36)$$

Это есть алгебраическое уравнение бесконечного порядка относительно F_n . Оно называется секулярным, или вековым, уравнением (название заимствовано из астрономии).

Корни этого уравнения F_1, F_2, F_3, \dots являются собственными значениями оператора \widehat{F} . Поскольку \widehat{F} — эрмитов оператор, можно утверждать, что все эти корни вещественные. Каждому корню F_n соответствует один или (в случае вырождения) несколько собственных векторов $a^{(n)} = \{a_m^{(n)}\}_{m=1}^{\infty}$, каждый из которых является решением системы уравнений (24.34) при данном значении F_n . Если спектр оператора \widehat{F} чисто дискретный, то множество всех собственных векторов $\{a^{(n)}\}$ бесконечно и образует полный набор в l_2 .

Оператор \widehat{F} в представлении своих собственных векторов $\{\psi_n\}_1^{\infty}$ имеет диагональный вид (24.29). Поэтому о решении системы уравнений (24.34) говорят как о приведении оператора \widehat{F} к диагональному виду, или о диагонализации этого оператора. Мы видим также, что решение этой системы эквивалентно нахождению такого унитарного преобразования базиса $\{\varphi_m\}_1^{\infty}$, что в представлении векторов нового базиса $\{\psi_n\}_1^{\infty}$ оператор \widehat{F} принимает диагональный вид. Таким образом, задача решения уравнения (обычно дифференциального) на собственные значения эрмитова оператора в пространстве L_2 путем использования матричной формы векторов и операторов может быть сведена к решению бесконечной системы алгебраических линейных однородных уравнений.

3. Энергетическое представление

Особое значение в квантовой механике имеет представление, задаваемое полным набором $\{\varphi_m\}_1^{\infty}$ собственных функций гамильтониана системы:

$$\widehat{H}\varphi_m(\xi) = E_m\varphi_m(\xi). \quad (6.24.36a)$$

Это представление называется энергетическим, или E -представлением. В E -представлении можно установить некоторые специфические соотношения между матричными элементами операторов, которых нет в других представлениях.

Запишем в E -представлении оператор скорости изменения некоторой физической величины F в системе, которая описывается гамильтонианом \widehat{H} . В соответствии с формулой (8.1) имеем

$$\frac{d\widehat{F}}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[\widehat{F}, \widehat{H}], \quad (24.37)$$

если оператор \widehat{F} не зависит явно от времени. В E -представлении получаем

$$\begin{aligned} \langle \varphi_n | \frac{d\widehat{F}}{dt} | \varphi_m \rangle &\equiv \langle n | \frac{d\widehat{F}}{dt} | m \rangle = -\frac{i}{\hbar} \langle n | \widehat{F}\widehat{H} - \widehat{H}\widehat{F} | m \rangle = \\ &= -\frac{i}{\hbar} \left(\sum_l \langle n | \widehat{F} | l \rangle \langle l | \widehat{H} | m \rangle - \sum_l \langle n | \widehat{H} | l \rangle \langle l | \widehat{F} | m \rangle \right) = \\ &= -\frac{i}{\hbar} \left(\sum_l E_m F_{nl} \delta_{lm} - \sum_k E_k F_{km} \delta_{nk} \right), \end{aligned}$$

т. е.

$$\langle n | \frac{d\widehat{F}}{dt} | m \rangle = \frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) \langle n | \widehat{F} | m \rangle. \quad (24.38)$$

Применим полученное соотношение для вычисления матрицы оператора импульса частицы, движущейся в некотором потенциальном поле $V(\mathbf{r})$. Согласно упражнению 2.2 оператор импульса частицы следующим образом связан с оператором координаты:

$$\widehat{\mathbf{p}} = \mu \frac{d\widehat{\mathbf{r}}}{dt}.$$

В E -представлении получаем

$$\langle n | \widehat{\mathbf{p}} | m \rangle = \mu \langle n | \frac{d\widehat{\mathbf{r}}}{dt} | m \rangle = \frac{i\mu}{\hbar} (E_n - E_m) \langle n | \widehat{\mathbf{r}} | m \rangle. \quad (24.39)$$

§ 25. Матрицы операторов физических величин для линейного гармонического осциллятора. Операторы рождения и уничтожения квантов колебаний

Найдем матрицы операторов координаты, импульса и энергии для линейного гармонического осциллятора. Проще всего найти эти матрицы в представлении собственных функций гамильтониана осциллятора, т. е. в энергетическом представлении.

Используя функции (11.18) и рекуррентные соотношения (Дб.6), (Дб.7) для полиномов Эрмита с учетом условия ортонор-

мированности (11.24), непосредственно получаем:

$$\langle \psi_n | \hat{x} | \psi_m \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} (\sqrt{n}\delta_{m,n-1} + \sqrt{n+1}\delta_{m,n+1}), \quad (25.1)$$

$$\langle \psi_n | \hat{p} | \psi_m \rangle = i\sqrt{\frac{\hbar\mu\omega}{2}} (\sqrt{n}\delta_{m,n-1} - \sqrt{n+1}\delta_{m,n+1}), \quad (25.2)$$

где $\{\psi_n\}$ — собственные функции гамильтониана осциллятора. Таким образом, искомые матрицы имеют следующий вид:

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \sqrt{4} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}, \quad (25.3)$$

$$\hat{p} = \sqrt{\frac{\hbar\mu\omega}{2}} i \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{1} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \sqrt{1} & 0 & -\sqrt{2} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & -\sqrt{3} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & -\sqrt{4} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}. \quad (25.4)$$

Замечательной особенностью этих матриц является то, что отличны от нуля только те элементы, которые соответствуют соседним стационарным состояниям осциллятора.

Матрицу оператора энергии мы можем найти без всяких вычислений, так как знаем его собственные значения (11.19):

$$\langle \psi_n | \hat{H} | \psi_m \rangle = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \delta_{nm}. \quad (25.5)$$

Далее рассмотрим оператор

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}} \hat{x} + \frac{i}{\sqrt{2\mu\hbar\omega}} \hat{p}, \quad (25.6)$$

являющийся линейной комбинацией операторов координаты и импульса. Подействуем этим оператором на собственную функцию ψ_n гамильтониана осциллятора. Согласно (24.9) имеем

$$\hat{a}\psi_n = \sum_m \langle \psi_m | \hat{a} | \psi_n \rangle \psi_m = \sum_m \left(\sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}} x_{mn} + \frac{i}{\sqrt{2\mu\hbar\omega}} p_{mn} \right) \psi_m.$$

Подставляя сюда (25.1) и (25.2), получаем

$$\hat{a}\psi_n = \sqrt{n}\psi_{n-1}. \quad (25.7)$$

В § 11 мы видели, что в состоянии ψ_n имеется n квантов колебаний с энергией $\hbar\omega$. Следовательно, действие оператора \hat{a} на произвольное стационарное состояние осциллятора приводит к уменьшению энергии на один квант. Поэтому оператор и называют *оператором уничтожения* кванта колебаний.

Далее рассмотрим действие оператора \hat{a}^+ . Совершенно аналогично получим

$$\hat{a}^+\psi_n = \sqrt{n+1}\psi_{n+1}. \quad (25.8)$$

Этот оператор приводит к увеличению энергии на один квант и называется *оператором рождения* кванта колебаний.

Из (25.7) и (25.8) имеем

$$\hat{a}^+\hat{a}\psi_n = n\psi_n. \quad (25.9)$$

Следовательно, ψ_n является собственным состоянием оператора $\hat{a}^+\hat{a}$, принадлежащим собственному значению n . Поэтому оператор $\hat{a}^+\hat{a}$ называется *оператором количества квантов* колебаний с энергией $\hbar\omega$.

Операторы \hat{a} , \hat{a}^+ широко используются в квантовой электродинамике для описания процессов взаимодействия фотонов с электронами.

§ 26. Когерентные состояния линейного гармонического осциллятора

В квантовой оптике, а также в некоторых других разделах физики широко используются так называемые когерентные состояния, которые можно определить как собственные состояния оператора уничтожения (25.6) кванта колебаний:

$$\hat{a}|z\rangle = z|z\rangle, \quad (26.1)$$

где z есть соответствующее собственное значение.

Будем искать вектор $|z\rangle$ в виде разложения по векторам $|n\rangle$ стационарных состояний (11.18) линейного гармонического осциллятора:

$$|z\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \langle n|z\rangle |n\rangle. \quad (26.2)$$

Для определения коэффициентов разложения $\langle n|z\rangle$ составим скалярное произведение левой и правой частей уравнения (26.1) с вектором $|n\rangle$:

$$\langle n|\widehat{a}|z\rangle = z\langle n|z\rangle. \quad (26.3)$$

Используя (2.2) и (25.8), находим

$$\langle n|\widehat{a}|z\rangle = \sqrt{n+1}\langle n+1|z\rangle. \quad (26.4)$$

Подставляя это выражение в (26.3), получаем

$$\langle n+1|z\rangle = [z/\sqrt{n+1}]\langle n|z\rangle. \quad (26.5)$$

Это рекуррентное соотношение позволяет выразить $\langle n|z\rangle$ через $\langle 0|z\rangle$:

$$\langle n|z\rangle = \frac{z^n}{\sqrt{n!}}\langle 0|z\rangle. \quad (26.6)$$

Теперь (26.2) принимает вид

$$|z\rangle = \langle 0|z\rangle \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{\sqrt{n!}}|n\rangle. \quad (26.7)$$

Из условия нормировки

$$\langle z|z\rangle = 1 \quad (26.8)$$

находим

$$\langle 0|z\rangle = \exp(-|z|^2/2), \quad (26.9)$$

$$|z\rangle = \exp(-|z|^2/2) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{\sqrt{n!}}|n\rangle. \quad (26.10)$$

Вектор (26.10) удовлетворяет уравнению (26.1) при любом комплексном значении z . Следовательно, спектр оператора \widehat{a} уничтожения кванта занимает всю комплексную плоскость. В этом нет ничего удивительного, поскольку оператор \widehat{a} , как это следует из его определения (25.6), не является эрмитовым. С этим же обстоятельством связано отсутствие ортогональности собственных векторов $|z\rangle$, принадлежащих различным собственным значениям. Действительно, из (26.10) получаем

$$\langle z_1|z_2\rangle = \exp\left(-\frac{1}{2}(|z_1|^2 + |z_2|^2) + z_1^* z_2\right), \quad (26.11)$$

$$|\langle z_1|z_2\rangle| = \exp\left(-\frac{1}{2}|z_1 - z_2|^2\right). \quad (26.12)$$

Отсюда видно, что только при

$$|z_1 - z_2| \gg 1 \quad (26.13)$$

векторы $|z_1\rangle$ и $|z_2\rangle$ приближенно ортогональны.

Заметим, что в отличие от собственных векторов эрмитовых операторов собственные векторы оператора \hat{a} , принадлежащие непрерывному спектру, имеют конечную норму.

Далее рассмотрим вопрос о полноте набора когерентных состояний $|z\rangle$. Для этого надо проверить выполнение условия (2.19), в котором надо положить

$$df = d^2z = d(\operatorname{Re} z)d(\operatorname{Im} z). \quad (26.14)$$

Переходя от комплексной переменной z к двум вещественным переменным ρ и φ

$$z = \rho e^{i\varphi}, \quad (26.15)$$

получаем

$$d^2z = \rho d\rho d\varphi. \quad (26.16)$$

Подставляя (26.15) в (26.10), находим

$$\begin{aligned} \int \langle \xi | z \rangle \langle z | \xi' \rangle d^2z &= \sum_{mn} \frac{\langle \xi | n \rangle \langle m | \xi' \rangle}{\sqrt{n! m!}} \times \\ &\times \int_0^{2\pi} e^{i(n-m)\varphi} d\varphi \int_0^\infty \rho^{n+m} e^{-\rho^2} \rho d\rho = \pi \sum_{n=0}^\infty \langle \xi | n \rangle \langle n | \xi' \rangle. \end{aligned}$$

Принимая во внимание полноту множества стационарных состояний осциллятора, получаем

$$\int \langle \xi | z \rangle \langle z | \xi' \rangle \frac{d^2z}{\pi} = \delta(\xi - \xi'). \quad (26.17)$$

Следовательно, множество когерентных состояний осциллятора является полным набором, а любой вектор пространства состояний может быть представлен в виде разложения по векторам когерентных состояний.

Рассмотрим некоторые физические свойства когерентных состояний. Как видно из (26.10), любое когерентное состояние является линейной комбинацией стационарных состояний, а поэтому

энергия осциллятора в когерентном состоянии не имеет определенного значения. Из (26.10) непосредственно следует, что вероятность того, что энергия осциллятора в состоянии $|z\rangle$ имеет значение

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (26.18)$$

(это есть энергия стационарного состояния $|z\rangle$), дается выражением

$$\rho(E_n) = \left(\frac{|z|^{2n}}{n!}\right) e^{-|z|^2}. \quad (26.19)$$

Это распределение можно рассматривать также как распределение количества n квантов колебаний в данном когерентном состоянии. Легко видеть, что это есть распределение Пуассона со средним значением

$$\bar{n} = |z|^2. \quad (26.20)$$

Следовательно, среднее значение энергии согласно (26.18) и (26.20) есть

$$\bar{E} = \hbar\omega\left(\bar{n} + \frac{1}{2}\right) = \hbar\omega\left(|z|^2 + \frac{1}{2}\right). \quad (26.21)$$

Мы видим, что параметр z однозначно определяет среднюю энергию когерентного состояния $|z\rangle$.

Далее найдем средние значения координаты x и импульса p в этом состоянии. Используя (26.10) и матрицы (25.1) и (25.2) операторов координаты и импульса осциллятора в энергетическом представлении, получаем

$$\bar{x} = \langle z|\hat{x}|z\rangle = \sqrt{\frac{2\hbar}{\mu\omega}} \operatorname{Re} z, \quad (26.22)$$

$$\bar{p} = \langle z|\hat{p}|z\rangle = \sqrt{2\hbar\mu\omega} \operatorname{Im} z, \quad (26.23)$$

т. е. средние значения координаты и импульса определяются вещественной и мнимой частями z соответственно. Подставляя (26.22) и (26.23) в (26.21), находим

$$\bar{E} = \frac{\bar{p}^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2\bar{x}^2 + \frac{1}{2}\hbar\omega. \quad (26.24)$$

Следовательно, в когерентном состоянии средние значения энергии, импульса и координаты связаны друг с другом так же, как при движении классического осциллятора (с точностью до энергии нулевых колебаний $\hbar\omega/2$).

Теперь рассмотрим изменение когерентного состояния со временем. Согласно (6.2) и (6.3) имеем

$$|z, t\rangle = \widehat{U}(t, t_0)|z, t_0\rangle, \quad (26.25)$$

где

$$\widehat{U}(t, t_0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\widehat{H} \cdot (t - t_0)\right) \quad (26.26)$$

есть оператор эволюция системы.

Полагая, что при $t_0 = 0$ вектор $|z, t_0\rangle \equiv |z_0\rangle$ имеет вид (26.10), и принимая во внимание, что

$$\widehat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle, \quad (26.27)$$

из (26.25) получаем

$$|z, t\rangle = e^{-i\omega t/2} e^{-|z_0|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(z_0 e^{-i\omega t})^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle,$$

т. е.

$$|z, t\rangle = e^{-i\omega t/2} |z_0 e^{-i\omega t}\rangle. \quad (26.28)$$

Это есть закон эволюции когерентного состояния. Отсюда видно, что если в начальный момент времени состояние осциллятора было когерентным, т. е. описывалось собственным вектором оператора уничтожения \widehat{a} , то с течением времени оно продолжает оставаться когерентным, а его параметр зависит от времени по гармоническому закону

$$z(t) = z_0 e^{-i\omega t}. \quad (26.29)$$

Используя (26.21), (26.22), (26.23) и (26.28), легко проследить за изменением во времени средних значений физических величин. Поскольку

$$|z(t)| = |z_0|, \quad (26.30)$$

то, как и следовало ожидать, среднее значение энергии не изменится. Более того, из (26.19) непосредственно видно, что распределение энергии тоже не изменяется, как это и должно быть для интеграла движения. Для средних значений координаты и импульса получаем

$$\bar{x}(t) = \bar{x}_0 \cos \omega t + (\bar{p}_0/\mu\omega) \sin \omega t, \quad (26.31)$$

$$\bar{p}(t) = \bar{p}_0 \cos \omega t - \mu\omega \bar{x}_0 \sin \omega t, \quad (26.32)$$

где

$$\bar{x}_0 = \bar{x}(t = 0), \quad \bar{p}_0 = \bar{p}(t = 0). \quad (26.33)$$

В §§ 13 и 22 мы рассматривали движение осциллирующего волнового пакета вида (13.2). Сравнивая (26.31) и (26.32) с (22.23) и (22.22), видим, что законы движения средних значений координаты и импульса осциллирующего пакета и когерентного состояния одинаковы. Более того, сейчас мы покажем, что эти состояния совпадают. Для этого вычислим волновую функцию когерентного состояния (26.10) в координатном представлении, используя выражения (11.18) и (11.20) для волновой функции $\langle x|n \rangle$ стационарного состояния осциллятора. Получаем

$$\langle x|z \rangle = \exp\left(-\frac{|z|^2}{2}\right) \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{b}\right)^2\right) \frac{1}{\sqrt{b\sqrt{\pi}}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(z/\sqrt{2})^n}{n!} H_n\left(\frac{x}{b}\right),$$

где сумма легко вычисляется с помощью производящей функции (13.10) полиномов Эрмита. Окончательно имеем

$$\langle x|z \rangle = \frac{1}{\sqrt{b\sqrt{\pi}}} \exp\left(-i \operatorname{Re} z \cdot \operatorname{Im} z + i\sqrt{2} \operatorname{Im} z \cdot \frac{x}{b} - \frac{1}{2}\left(\frac{x}{b} - \sqrt{2} \operatorname{Re} z\right)^2\right), \quad (26.34)$$

где

$$b = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega}}. \quad (26.35)$$

Подставляя сюда $\operatorname{Re} z$ и $\operatorname{Im} z$ из (26.22) и (26.23), получаем

$$\langle x|z \rangle = \frac{1}{\sqrt{b\sqrt{\pi}}} \exp\left(-i\frac{\bar{x}\bar{p}}{2\hbar} + \frac{i}{\hbar}\bar{p}x - \frac{1}{2}\left(\frac{x - \bar{x}}{b}\right)^2\right). \quad (26.36)$$

Это выражение с точностью до несущественного постоянного фазового множителя $\exp(-i\bar{x}\bar{p}/2\hbar)$ совпадает с волновой функцией (13.2) волнового пакета при $t = 0$.

Далее найдем волновую функцию когерентного состояния при $t > 0$. Используя (26.28) и (26.34), находим

$$\begin{aligned} \langle x|z, t \rangle &= \frac{\exp(-i\omega t/2)}{\sqrt{b\sqrt{\pi}}} \exp\left(-i \operatorname{Re} z(t) \cdot \operatorname{Im} z(t) + \right. \\ &\quad \left. + i\sqrt{2} \operatorname{Im} z(t) \cdot \frac{x}{b} - \frac{1}{2}\left(\frac{x}{b} - \sqrt{2} \operatorname{Re} z(t)\right)^2\right), \quad (26.37) \end{aligned}$$

где $z(t)$ определяется формулой (26.29). Окончательно получаем

$$\begin{aligned} \langle x|z, t\rangle = & \frac{\exp(-i\omega t/2)}{\sqrt{b\sqrt{\pi}}} \exp\left[\frac{i}{4}\left(\left(\frac{\bar{x}_0}{b}\right)^2 - \left(\frac{\bar{p}_0 b}{\hbar}\right)^2\right) \sin 2\omega t - \right. \\ & - i\frac{\bar{x}_0 \bar{p}_0}{2\hbar} \cos 2\omega t - i\frac{\bar{x}_0 x}{b^2} \sin \omega t + i\frac{\bar{p}_0 x}{\hbar} \cos \omega t - \\ & \left. - \frac{1}{2}\left(x - \frac{\bar{x}_0}{b} \cos \omega t - \frac{\bar{p}_0 b}{\hbar} \sin \omega t\right)^2\right]. \quad (26.38) \end{aligned}$$

Этот результат согласуется с решением (13.13) для движения осциллирующего волнового пакета при $\bar{p}_0 = 0$.

Следовательно, рассмотренный раньше осциллирующий волновой пакет представляет собой когерентное состояние. В § 13 мы показали, что замечательной особенностью этого состояния является то, что оно минимизирует соотношение неопределенностей (13.5) для координаты и импульса. В этом смысле когерентные состояния в наибольшей степени соответствуют движению классического осциллятора по траектории. При этом степень «классичности» движения тем больше, чем больше энергия осциллятора, определяемая согласно (26.21) параметром z .

Упражнения к лекции 6

6.1. В E -представлении найти матричные элементы координаты и импульса частицы, движущейся в одномерной прямоугольной яме с бесконечно высокими стенками.

6.2. Выполнить упражнение 3.7, используя выражения (25.1) и (25.2) для матричных элементов координаты и импульса.

6.3. В представлении собственных функций гамильтониана линейного гармонического осциллятора построить матрицы операторов \hat{a} , \hat{a}^+ и $\hat{a}^+ \hat{a}$, где \hat{a} задается формулой 25.6.

6.4. Используя явный вид оператора \hat{a} , найти в x -представлении волновую функцию $\psi_0(x)$ основного состояния линейного гармонического осциллятора.

6.5. То же для волновых функций $\psi_1(x)$ и $\psi_2(x)$ первого и второго возбужденных состояний линейного гармонического осциллятора. Сравнить результат с (11.22) и (11.23).

6.6. Указать, при каких соотношениях между n и n' обращаются в нуль матричные элементы $\langle n|\hat{F}|n'\rangle$ оператора \hat{F} в представлении собственных функций гамильтониана линейного гармонического осциллятора:

а) $\hat{F} = x^2$, б) $\hat{F} = x\hat{p}_x$, в) $\hat{F} = x^3$, г) $\hat{F} = \sin \alpha x$, д) $\hat{F} = \cos \alpha x$.

6.7. Вычислить сумму

$$\sum_{n=1}^{\infty} |\langle n|2^{ikx}|0\rangle|^2,$$

где $\langle n|e^{ikx}|0\rangle$ — матричный элемент оператора e^{ikx} , связывающий основное ($n = 0$) и n -е состояния линейного гармонического осциллятора.

6.8. Вычислить сумму

$$\sum_{n=1}^{\infty} |\langle n|\hat{x}|1\rangle|^2,$$

где $\langle n|\hat{x}|1\rangle$ — матричный элемент оператора \hat{x} , связывающий основное ($n = 1$) и n -е состояния частицы в одномерной прямоугольной яме с бесконечно высокими стенками. Здесь x — расстояние от середины ямы.

6.9. Найти собственные значения и собственные векторы следующих операторов:

$$\text{а) } \begin{pmatrix} A & a \\ a & A \end{pmatrix}, \quad \text{б) } \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \text{в) } \begin{pmatrix} A & a & a \\ a & A & a \\ a & a & A \end{pmatrix},$$

где A, a — некоторые вещественные константы.

6.10. Найти вещественные собственные функции оператора \hat{L}_z^2 . Построить матрицы преобразования, связывающего эти функции с собственными функциями оператора \hat{L}_z (см. упр. 1.10). Проверить унитарность этих матриц.

6.11. Показать, что следующие матрицы являются эрмитовыми и унитарными:

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

ЛЕКЦИЯ 7

§ 27. Чистые и смешанные состояния

До сих пор мы исходили из положения о том, что каждому состоянию квантовой системы может быть сопоставлен элемент гильбертова пространства — вектор состояния. Однако нетрудно привести пример ситуации, когда такое сопоставление невозможно.

Для этого рассмотрим систему, состоящую из двух подсистем 1 и 2 и находящуюся в состоянии с волновой функцией $\psi(\xi_1, \xi_2)$, где ξ_1, ξ_2 — динамические переменные первой и второй подсистем. Если эта функция может быть представлена в виде произведения

$$\psi(\xi_1, \xi_2) = \psi_1(\xi_1)\psi_2(\xi_2), \quad (27.1)$$

то $\psi_1(\xi_1)$ и $\psi_2(\xi_2)$ имеют смысл волновых функций, описывающих состояния каждой из подсистем. Если же такая факторизация волновой функции системы невозможна, индивидуальные состояния подсистем не могут быть описаны волновыми функциями. Другими словами, в этом случае не существует элемента гильбертова пространства одной подсистемы, который позволил бы найти распределения всевозможных физических величин, характеризующих эту подсистему.

Нетрудно проверить, что факторизация (27.1) всегда имеет место, если подсистемы не взаимодействуют друг с другом. В противном же случае волновая функция системы, вообще говоря, не представляется в виде произведения волновых функций подсистем. Поскольку, строго говоря, изолированных подсистем в природе не существует, в общем случае физические свойства подсистемы не могут быть описаны какой-либо волновой функцией. Отсюда следует, что сопоставление состояниям подсистемы отдельных векторов гильбертова пространства является идеализацией, применимой в тех случаях, когда можно пренебречь взаимодействием рассматриваемой подсистемы с другими телами. Так, например, сопоставляя волновую функцию $\psi(\xi_1, \xi_2)$ нашей системе, мы пренебрегаем взаимодействием этой системы со всеми другими. Считая, что $\psi(\xi_1, \xi_2)$ имеет вид произведения (27.1), мы пренебрегаем взаимодействием подсистем друг с другом.

Состояние, которое с хорошей степенью точности может быть описано вектором гильбертова пространства, называется чи-

стым состоянием. В противном случае состояние называется *смешанным*. В дальнейшем мы увидим, что смешанному состоянию ставится в соответствие сразу несколько векторов гильбертова пространства. Следовательно, чистое состояние является частным случаем смешанного состояния.

Для описания смешанных состояний используется аппарат матрицы плотности, к рассмотрению которого мы и переходим.

§ 28. Понятие матрицы плотности и статистического оператора (случай чистого состояния)

Пусть система находится в чистом состоянии и характеризуется вектором $|\psi\rangle$. Согласно (24.5) среднее значение физической величины F в этом состоянии можно представить в виде

$$\bar{F} = \sum_{nn'} \langle \psi | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \hat{F} | \varphi_{n'} \rangle \langle \varphi_{n'} | \psi \rangle, \quad (28.1)$$

где $\{\varphi_n\}$ — некоторый базис пространства состояний. Легко видеть, что это соотношение можно записать и так:

$$\bar{F} = \sum_{nn'} \langle \varphi_n | \hat{F} | \varphi_{n'} \rangle \langle \varphi_{n'} | \hat{\rho} | \varphi_n \rangle = \sum_n \langle \varphi_n | \hat{F} \hat{\rho} | \varphi_n \rangle,$$

т. е.

$$\bar{F} = \text{Sp}(\hat{F}\hat{\rho}), \quad (28.2)$$

где

$$\langle \varphi_{n'} | \hat{\rho} | \varphi_n \rangle \equiv \langle \varphi_{n'} | \psi \rangle \langle \psi | \varphi_n \rangle \quad (28.3)$$

есть матрица, полностью определяемая состоянием системы $|\psi\rangle$ и выбранным базисом $\{\varphi_n\}$. Эта матрица называется *матрицей плотности состояния*.

Из определения (28.3) следует, что

$$\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi| \quad (28.4)$$

есть оператор проектирования на вектор состояния $|\psi\rangle$. Этот оператор называется *статистическим оператором состояния*. Таким образом, матрица плотности есть матрица статистического оператора состояния.

Матрица плотности состояния зависит от того, какое выбрано представление, т. е. базис $\{\varphi_n\}$. Точно так же матрица оператора

физической величины F зависит от выбора представления. Однако среднее значение \bar{F} , даваемое формулой (28.2), от выбора представления, конечно, не зависит, так как согласно (24.28) след матрицы во всех представлениях имеет одно и то же значение.

Из определения (28.3) непосредственно вытекают следующие свойства статистического оператора и матрицы плотности.

$$1) \quad \hat{\rho}^+ = \hat{\rho}, \quad (28.5)$$

т. е.

$$\langle \varphi_{n'} | \hat{\rho} | \varphi_n \rangle = \langle \varphi_n | \hat{\rho} | \varphi_{n'} \rangle^*. \quad (28.6)$$

Это значит, что статистический оператор эрмитов.

$$2) \quad \langle \varphi_n | \hat{\rho} | \varphi_n \rangle \geq 0, \quad (28.7)$$

т. е. диагональные элементы матрицы плотности всегда неотрицательны. Это значит, что статистический оператор является положительно определенным.

$$3) \quad \text{Sp } \hat{\rho} = \langle \psi | \psi \rangle = 1, \quad (28.8)$$

т. е. статистический оператор имеет единичный след.

$$4) \quad \hat{\rho}^2 = \hat{\rho}. \quad (28.9)$$

$$5) \quad 0 \leq \langle \varphi_n | \hat{\rho} | \varphi_n \rangle \leq 1. \quad (28.10)$$

Это соотношение является прямым следствием (28.7) и (28.8).

Теперь предположим, что оператор \hat{F} имеет чисто дискретный спектр, а $\{\varphi_n\}$ — множество его собственных функций:

$$\hat{F}\varphi_n = F_n\varphi_n. \quad (28.11)$$

В представлении этих функций соотношение (28.2) принимает вид

$$\bar{F} = \sum_n F_n \langle \varphi_n | \hat{\rho} | \varphi_n \rangle. \quad (28.12)$$

Сравнивая это выражение с (2.8), видим, что

$$W(F_n) \equiv \langle \varphi_n | \hat{\rho} | \varphi_n \rangle \quad (28.13)$$

есть вероятность того, что физическая величина F в данном состоянии примет значение F_n , если F_n невырождено. В случае вырождения для получения этой вероятности надо аналогично (2.24) произвести суммирование $W(F_n)$ по всем тем значениям n , для

которых F_n одинаково. Заметим, что свойство (28.10) находится в полном согласии с вероятностным смыслом $W(F_n)$.

Эволюция во времени вектора состояния $|\psi\rangle$ определяется уравнением Шредингера (6.1). Поэтому статистический оператор (28.4) этого состояния, как легко проверить подстановкой (28.4) в (6.1), удовлетворяет уравнению

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\rho}], \quad (28.14)$$

которое можно назвать уравнением движения для статистического оператора.

Описание чистого состояния с помощью введенного статистического оператора совершенно эквивалентно описанию с помощью вектора состояния. Однако эта новая форма старого содержания позволяет сделать важное обобщение на случай произвольного смешанного состояния.

§ 29. Статистический оператор и матрица плотности для описания смешанного состояния

Для описания смешанного состояния надо сформулировать новую систему постулатов, которая в частном случае чистого состояния должна переходить в те постулаты, которые были рассмотрены в лекции 1 и переформулированы в § 28.

Каждому состоянию квантовой системы поставим в соответствие некоторый положительно определенный эрмитов оператор $\hat{\rho}$ с единичным следом, действующий в абстрактном гильбертовом пространстве. Он называется *статистическим оператором* данного состояния. Матрица статистического оператора называется *матрицей плотности* состояния.

В функциональном анализе доказывается, что любой положительно определенный эрмитов оператор с конечным следом имеет чисто дискретный спектр. Обозначим через $\{\rho_n\}$ и $\{\psi_n\}$ множество собственных значений и собственных векторов статистического оператора данного состояния:

$$\hat{\rho}|\psi_n\rangle = \rho_n|\psi_n\rangle, \quad \langle\psi_n|\psi_m\rangle = \delta_{nm}. \quad (29.1)$$

Из положительной определенности $\hat{\rho}$ следует

$$\rho_n \geq 0, \quad (29.2)$$

а из условия

$$\text{Sp } \hat{\rho} = 1 \quad (29.3)$$

имеем

$$\sum_n \rho_n = 1, \quad 0 \leq \rho_n \leq 1, \quad (29.4)$$

где суммирование проводится по всем собственным значениям статистического оператора.

Множество собственных векторов $\{\psi_n\}$ оператора $\hat{\rho}$ как множество собственных векторов эрмитова оператора с чисто дискретным спектром является полным набором. Поэтому в соответствии с (23.21) имеем

$$\sum_n \hat{\mathcal{P}}_n = \hat{I}, \quad (29.5)$$

где

$$\hat{\mathcal{P}}_n = |\psi_n\rangle\langle\psi_n| \quad (29.6)$$

есть оператор проектирования на собственный вектор оператора $\hat{\rho}$. Действуя оператором $\hat{\rho}$ на обе части равенства (29.5), получаем

$$\hat{\rho} = \sum_n \rho_n \hat{\mathcal{P}}_n. \quad (29.7)$$

Это есть разложение статистического оператора по операторам $\hat{\mathcal{P}}_n$ проектирования на его собственные векторы.

Далее постулируется, что среднее значение физической величины F в состоянии, описываемом статистическим оператором $\hat{\rho}$, дается формулой

$$\bar{F} = \text{Sp}(\hat{\rho}\hat{F}). \quad (29.8)$$

Подставляя сюда разложение (29.7), получаем

$$\bar{F} = \sum_n \rho_n \text{Sp}(\hat{\mathcal{P}}_n\hat{F}). \quad (29.9)$$

Предположим, что оператор \hat{F} имеет чисто дискретный спектр:

$$\hat{F}|\varphi_n\rangle = F_n|\varphi_n\rangle. \quad (29.10)$$

Тогда аналогично (29.7) имеем

$$\hat{F} = \sum_n F_n \hat{P}_n, \quad (29.11)$$

где

$$\hat{P}_n = |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| \quad (29.12)$$

есть оператор проектирования на собственный вектор оператора \widehat{F} . Подставляя разложение (29.11) в (29.8), получаем

$$\overline{F} = \sum_n F_n W(F_n), \quad (29.13)$$

где

$$W(F_n) = \text{Sp}(\widehat{\rho}\widehat{F}_n) = \langle \varphi_n | \widehat{\rho} | \varphi_n \rangle. \quad (29.14)$$

Сравнивая (29.13) с (2.8), видим, что $W(F_n)$ есть вероятность того, что физическая величина F в состоянии $\widehat{\rho}$ примет значение F_n , если F_n — невырожденное собственное значение. Если же F_n — вырожденное собственное значение, для получения этой вероятности надо аналогично (2.24) произвести суммирование $W(F_n)$ по всем тем значениям n , для которых F_n одинаково. Следовательно, статистический оператор состояния позволяет по формуле (29.14) получить распределения любых физических величин, характеризующих систему, т. е. дает полное описание состояния.

Теперь рассмотрим частный случай, когда только одно собственное значение ρ_j статистического оператора отлично от нуля. Принимая во внимание условие (29.4), в этом случае можем записать

$$\rho_n = \delta_{nj}. \quad (29.15)$$

Подставляя (29.15) в (29.7), получаем

$$\widehat{\rho} = \widehat{\mathcal{P}}_j = |\psi_j\rangle\langle\psi_j|, \quad (29.16)$$

т. е. статистический оператор сводится к оператору проектирования (28.4) и полностью определяется одним вектором $|\psi_j\rangle$ гильбертова пространства. Таким образом, условие (29.15) является необходимым и достаточным условием превращения смешанного состояния $\widehat{\rho}$ в чистое состояние $|\psi_j\rangle$. Легко видеть, что в этом случае формула (29.14) переходит в (28.13). Следовательно, постулат (29.8) в частном случае чистого состояния дает то же распределение вероятностей любой физической величины, что и постулат о среднем (2.11), введенный в лекции 1.

Заметим, что свойства (29.2), (29.3), (29.4) статистического оператора произвольного смешанного состояния совпадают со свойствами (28.7), (28.8), (28.10) статистического оператора чистого состояния, введенного в § 28. Таким образом, описание смешанного состояния с помощью статистического оператора можно рассматривать как обобщение описания чистого состояния с помощью вектора гильбертова пространства.

Обращаясь к (29.7), мы видим, что произвольное смешанное состояние в определенном смысле является «смесью» чистых состояний $|\psi_n\rangle$, причем роль статистических весов играют собственные значения ρ_n статистического оператора $\hat{\rho}$ данного смешанного состояния (согласно (29.2) все $\{\rho_n\}$ неотрицательны). При этом соотношение (29.4) играет роль нормировочного условия.

Подставляя (29.7) в (29.14), получаем

$$W(F_n) = \sum_m \rho_m \text{Sp}(\hat{\mathcal{P}}_m \hat{P}_n).$$

Используя (29.6), находим

$$\text{Sp}(\hat{\mathcal{P}}_m \hat{P}_n) = \langle \psi_m | \hat{P}_n | \psi_m \rangle.$$

Следовательно,

$$W(F_n) = \sum_m \rho_m W_m(F_n), \quad (29.17)$$

где

$$W_m(F_n) = \langle \psi_m | \hat{P}_n | \psi_m \rangle = \langle \varphi_n | \psi_m \rangle \langle \psi_m | \varphi_n \rangle \quad (29.18)$$

согласно (28.13) есть функция распределения физической величины F в чистом состоянии $|\psi_m\rangle$. Мы видим, что функция распределения в смешанном состоянии является взвешенной суммой функций распределения в чистых состояниях, образующих данное смешанное состояние. При этом весами являются собственные значения статистического оператора данного смешанного состояния.

Интересно сравнить полученный закон композиции распределений с тем, который имеет место для чистого состояния следующего особого вида:

$$|\psi\rangle = \sum_m \sqrt{\rho_m} |\psi_m\rangle. \quad (29.19)$$

Это состояние построено из тех же чистых состояний и с теми же весами, что и смешанное состояние (29.7). Статистический оператор этого состояния есть

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= |\psi\rangle\langle\psi| = \left(\sum_m \sqrt{\rho_m} |\psi_m\rangle \right) \left(\sum_k \sqrt{\rho_k} \langle\psi_k| \right) = \\ &= \sum_m \rho_m |\psi_m\rangle\langle\psi_m| + \sum_{m \neq k} \sqrt{\rho_m \rho_k} |\psi_m\rangle\langle\psi_k|. \end{aligned} \quad (29.20)$$

Подставляя этот оператор в общую формулу (29.14), получаем

$$W(F_n) = \sum_m \rho_m W_m(F_n) + \sum_{m \neq k} \sqrt{\rho_m \rho_k} \langle \psi_k | \hat{P}_n | \psi_m \rangle. \quad (29.21)$$

Сравнивая это выражение с (29.17), видим, что они отличаются членом

$$\sum_{m \neq k} \sqrt{\rho_m \rho_k} \langle \psi_k | \hat{P}_n | \psi_m \rangle. \quad (29.22)$$

Этот член зависит от относительного фазового сдвига функций $\{\psi_k\}$. Его можно назвать интерференционным в отличие от первого члена в (29.21), который от этих фазовых сдвигов не зависит. Поэтому говорят, что чистое состояние (29.19) является *когерентной смесью* чистых состояний $|\psi_m\rangle$ в отличие от смешанного состояния (29.7), которое можно рассматривать как *некогерентную смесь* тех же чистых состояний.

Таким образом, статистический оператор может быть использован для описания как смешанных состояний, так и чистых. Отметим, что он всегда определяется для данного состояния единственным образом в отличие от вектора состояния, который определяется с точностью до произвольного комплексного множителя с единичным модулем (§ 2).

Существует простой критерий, позволяющий легко определить, чистое или смешанное состояние описывает данный статистический оператор или матрица плотности: в смешанном состоянии всегда

$$\text{Sp}(\hat{\rho}^2) < 1 \quad (29.23)$$

(упражнение 7.1), а в чистом

$$\text{Sp}(\hat{\rho}^2) = 1. \quad (29.24)$$

Согласно (28.9) в чистом состоянии выполняется более сильное соотношение

$$\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}. \quad (29.25)$$

До сих пор мы рассматривали описание и свойства смешанного состояния в некоторый фиксированный момент времени. С течением времени состояние, вообще говоря, изменяется. В квантовой механике постулируется, что эволюция произвольного смешанного состояния в представлении Шредингера определяется введенным в § 6 оператором эволюции

$$\hat{U}(t, t_0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} \cdot (t - t_0)\right), \quad (29.26)$$

где \widehat{H} — гамильтониан системы. Следовательно, статистический оператор состояния $\widehat{\rho}_t$ в момент времени t следующим образом связан со статистическим оператором того же состояния $\widehat{\rho}_{t_0}$, в момент t_0 :

$$\widehat{\rho}_t = \widehat{U}(t, t_0)\widehat{\rho}_{t_0}\widehat{U}^+(t, t_0). \quad (29.27)$$

Дифференцируя это равенство по времени и принимая во внимание (29.26), получаем дифференциальное уравнение для оператора $\widehat{\rho}_t$ в представлении Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \widehat{\rho}_t}{\partial t} = [\widehat{H}, \widehat{\rho}_t]. \quad (29.28)$$

Это уравнение вместе с начальным условием

$$\widehat{\rho}_{t=t_0} = \widehat{\rho}_{t_0} \quad (29.29)$$

эквивалентно соотношению (29.27).

В частном случае чистого состояния это уравнение движения для статистического оператора уже было получено в (28.14).

§ 30. Матрица плотности составной системы

В § 27 мы рассматривали систему, состоящую из двух подсистем 1 и 2. Предполагалось, что вся система (1 + 2) находится в чистом состоянии, а мы интересовались возможностью описания каждой из подсистем волновой функцией. Было показано, что это возможно только в некоторых специальных случаях, когда волновая функция всей системы $\psi(\xi_1, \xi_2)$ представляется в виде (27.1) произведения функций $\psi_1(\xi_1)$ и $\psi_2(\xi_2)$, каждая из которых зависит от динамических переменных какой-либо одной подсистемы. Если же такой факторизации нет, подсистемы могут описываться соответствующими статистическими операторами $\widehat{\rho}^{(1)}$ и $\widehat{\rho}^{(2)}$ или матрицами плотности. Найдем их в общем случае, когда вся система (1 + 2) находится в произвольном смешанном состоянии, описываемом статистическим оператором $\widehat{\rho}$.

Для этого рассмотрим произвольную физическую величину F , которая может характеризовать состояние подсистемы 1. Будем исходить из того, что среднее значение величины F в состоянии $\widehat{\rho}^{(1)}$ подсистемы 1 должно, конечно, совпадать со средним значением этой величины в состоянии $\widehat{\rho}$ всей системы. Согласно постулату (29.8) это равенство можно записать в виде

$$\overline{F} = \text{Sp}(\widehat{\rho}^{(1)}F) = \text{Sp}(\widehat{\rho}F). \quad (30.1)$$

Для вычисления следов этих операторов введем некоторый базис $\{\varphi_m^{(1)}(\xi_1)\}_1^\infty$ в гильбертовом пространстве $\mathcal{H}^{(1)}$ подсистемы 1 и некоторый базис $\{\varphi_n^{(2)}(\xi_2)\}_1^\infty$ в гильбертовом пространстве $\mathcal{H}^{(2)}$ подсистемы 2. Тогда множество функций

$$\varphi_{mn}(\xi_1, \xi_2) = \varphi_m^{(1)}(\xi_1)\varphi_n^{(2)}(\xi_2) \quad (30.2)$$

будет базисом в пространстве \mathcal{H} состояний всей системы $(1+2)$. Оператор \widehat{F} по условию действует в пространстве $\mathcal{H}^{(1)}$. Поэтому

$$\widehat{F}\varphi_{mn}(\xi_1, \xi_2) = (\widehat{F}\varphi_m^{(1)}(\xi_1))\varphi_n^{(2)}(\xi_2). \quad (30.3)$$

Согласно (24.9) имеем

$$\widehat{F}\varphi_m^{(1)}(\xi_1) = \sum_{m'} F_{m'm}^{(1)}\varphi_{m'}^{(1)}(\xi_1), \quad (30.4)$$

$$\widehat{F}\varphi_{mn}(\xi_1, \xi_2) = \sum_{m'n'} F_{m'n',mn}\varphi_{m'n'}(\xi_1, \xi_2), \quad (30.5)$$

где

$$F_{m'm}^{(1)} = \langle \varphi_{m'}^{(1)} | \widehat{F} | \varphi_m^{(1)} \rangle \quad (30.6)$$

— матрица оператора \widehat{F} в $\mathcal{H}^{(1)}$,

$$F_{m'n',mn} = \langle \varphi_{m'n'} | \widehat{F} | \varphi_{mn} \rangle \quad (30.7)$$

— матрица оператора \widehat{F} в гильбертовом пространстве \mathcal{H} всей системы. Подставляя (30.3) в (30.7) с учетом (30.2) и (30.6), получаем

$$F_{m'n',mn} = \langle \varphi_{m'}^{(1)} | \widehat{F} | \varphi_m^{(1)} \rangle \langle \varphi_{n'}^{(2)} | \varphi_n^{(2)} \rangle,$$

т. е.

$$F_{m'n',mn} = F_{m'm}^{(1)} = \delta_{n'n}. \quad (30.8)$$

Теперь можно записать (30.1) в матричной форме

$$\overline{F} = \sum_{mm'} \rho_{mm'}^{(1)} F_{m'm}^{(1)} = \sum_{\substack{mn \\ m'n'}} \rho_{mn,m'n'} F_{m'n',mn},$$

где

$$\rho_{mm'}^{(1)} = \langle \varphi_m^{(1)} | \widehat{\rho} | \varphi_{m'}^{(1)} \rangle \quad (30.9)$$

— матрица плотности состояния подсистемы 1,

$$\rho_{mn,m'n'} = \langle \varphi_{mn} | \widehat{\rho} | \varphi_{m'n'} \rangle \quad (30.10)$$

— матрица плотности состояния всей системы (1+2). Подставляя сюда (30.8), получаем

$$\sum_{mm'} \rho_{mm'}^{(1)} F_{m'm}^{(1)} = \sum_{mm'} \left(\sum_n \rho_{mn, m'n} \right) F_{m'm}^{(1)}.$$

Ввиду произвольности оператора \widehat{F} отсюда следует равенство

$$\rho_{mm'}^{(1)} = \sum_n \rho_{mn, m'n}. \quad (30.11)$$

Оно устанавливает связь между матрицей плотности состояния подсистемы и матрицей плотности состояния всей системы. Ввиду произвольности базиса это матричное равенство можно переписать в операторной форме

$$\widehat{\rho}^{(1)} = \text{Sp}^{(2)} \widehat{\rho}, \quad (30.12)$$

где символ в правой части означает след по тем индексам матрицы, которые не относятся к подсистеме 1.

Рассмотрим частный случай, когда система (1 + 2) находится в чистом состоянии с волновой функцией $\psi(\xi_1, \xi_2)$. Согласно (29.16) статистический оператор этого состояния есть

$$\widehat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|, \quad (30.13)$$

т. е. является оператором проектирования на вектор $|\psi\rangle$. Подставляя (30.13) в (30.11), получаем

$$\rho_{mm'}^{(1)} = \sum_n \langle\varphi_{mn}|\psi\rangle\langle\psi|\varphi_{m'n}\rangle. \quad (30.14)$$

Это состояние, вообще говоря, является смешанным.

Теперь дополнительно предположим, что волновая функция факторизуется в виде (27.1):

$$\psi(\xi_1, \xi_2) = \psi_1(\xi_1)\psi_2(\xi_2). \quad (30.15)$$

Тогда (30.14) принимает вид

$$\rho_{mm'}^{(1)} = \langle\varphi_m^{(1)}|\psi_1\rangle\langle\psi_1|\varphi_{m'}^{(1)}\rangle \sum_n |\langle\varphi_n^{(2)}|\psi_2\rangle|^2. \quad (30.16)$$

Поскольку набор $\{\varphi_n^{(2)}\}$ является полным в пространстве $\mathcal{H}^{(2)}$, в силу (Д1.5) имеем

$$\sum_n |\langle \varphi_n^{(2)} | \psi_2 \rangle|^2 = 1.$$

Поэтому из (30.16) следует

$$\rho_{mm'}^{(1)} = \langle \varphi_m^{(1)} | \psi_1 \rangle \langle \psi_1 | \varphi_{m'}^{(1)} \rangle, \quad (30.17)$$

т. е.

$$\hat{\rho}^{(1)} = |\psi_1\rangle \langle \psi_1|, \quad (30.18)$$

а это есть оператор проектирования на $|\psi_1\rangle$. Следовательно, если волновая функция системы представляется в факторизованном виде (30.15), каждая из подсистем находится в чистом состоянии. Этот вывод совпадает с тем, который был сделан в § 27.

§ 31. Квантовая система в термостате

1. Общие положения

В физике очень часто возникает необходимость в рассмотрении поведения системы, которая сама является малой частью некоторой большой макроскопической системы. Примерами таких систем могут служить молекула газа, атом в кристаллической решетке, фотон в электромагнитном поле и т. д. Поскольку рассматриваемая система взаимодействует со своим окружением, ей нельзя сопоставить никакого вектора гильбертова пространства, как мы это выяснили в §§ 27 и 30. Для описания движения такой системы необходимо использовать статистический оператор.

Одним из самых важных частных случаев этой задачи является тот, когда система находится в статистическом равновесии со средой, а ее взаимодействие с макроскопическим окружением является слабым. Согласно статистической физике в этом случае все свойства системы определяются распределением ее энергии, причем статистический вес состояния с энергией E дается распределением Гиббса (каноническим распределением):

$$w(E) = A \exp(-E/kT), \quad (31.1)$$

где T — абсолютная температура макроскопической системы, k — постоянная Больцмана, A — нормировочная константа, не зависящая от E . Распределение Гиббса не зависит от конкретных

свойств взаимодействия системы с макроскопическим окружением и полностью определяется температурой; принято говорить, что система находится в термодинамическом равновесии с неким термостатом, характеризующимся температурой T .

В квантовой механике состояние системы в термостате описывается статистическим оператором

$$\hat{\rho} = e^{-\beta\hat{H}} / Z(\beta), \quad (31.2)$$

где \hat{H} — гамильтониан системы,

$$\beta = 1/kT, \quad (31.3)$$

$$Z(\beta) = \text{Sp} e^{-\beta\hat{H}} \quad (31.4)$$

называется статистической суммой состояния, которая играет роль нормировочного множителя. Легко видеть, что (31.2) с учетом (31.4) удовлетворяет условию нормировки (29.3).

Состояние квантовой системы, находящейся в термодинамическом равновесии с термостатом, полностью определяется ее гамильтонианом \hat{H} и температурой термостата T . Поскольку $[\hat{\rho}, \hat{H}] = 0$, это состояние согласно (29.28) не изменяется со временем, что очевидно и из физических соображений.

Рассмотрим матрицу плотности состояния (31.2). Начнем с энергетического представления. Для этого введем собственные векторы (обобщенные собственные векторы) $|\varphi_n\rangle$ гамильтониана системы \hat{H} :

$$\hat{H}|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle. \quad (31.5)$$

В представлении этих собственных векторов оператор (31.2) имеет матрицу:

$$\langle\varphi_n|\hat{\rho}|\varphi_{n'}\rangle = (e^{-\beta E_n} / Z(\beta))\delta_{nn'}. \quad (31.6)$$

Согласно (29.14) энергетическое распределение в состоянии (31.2) дается диагональными элементами матрицы плотности:

$$W(E_n) = e^{-\beta E_n} / Z(\beta). \quad (31.7)$$

Это распределение, конечно, совпадает с распределением Гиббса (31.1). Статистическая сумма $Z(\beta)$ не зависит от выбора представления для оператора $\exp(-\beta\hat{H})$, но в энергетическом представлении ее вычислить проще всего. Имеем

$$Z(\beta) = \sum_n \langle\varphi_n|e^{-\beta\hat{H}}|\varphi_n\rangle = \sum_n e^{-\beta E_n}. \quad (31.8)$$

Теперь нетрудно выразить среднее значение и дисперсию энергии в этом состоянии через $Z(\beta)$:

$$\bar{E} = \sum_n E_n W(E_n) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta), \quad (31.9)$$

$$D_E = \bar{E}^2 - (\bar{E})^2, \quad \bar{E}^2 = \left(\frac{\partial^2 Z(\beta)}{\partial \beta^2} \right) Z^{-1}(\beta). \quad (31.10)$$

Далее найдем координатное распределение. Для этого рассмотрим матрицу плотности состояния в координатном представлении. Проще всего это сделать, переводя матрицу (31.6) оператора $\hat{\rho}$ из энергетического представления в координатное. Используя общее правило (24.25), имеем

$$\langle \mathbf{r} | \hat{\rho} | \mathbf{r}' \rangle = \sum_{nn'} \langle \mathbf{r} | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \hat{\rho} | \varphi_{n'} \rangle \langle \varphi_{n'} | \mathbf{r}' \rangle.$$

Подставляя сюда (31.6), находим искомую матрицу плотности:

$$\langle \mathbf{r} | \hat{\rho} | \mathbf{r}' \rangle = Z^{-1}(\beta) \sum_n e^{-\beta E_n} \varphi_n(\mathbf{r}) \varphi_n^*(\mathbf{r}'), \quad (31.11)$$

где $\varphi_n(\mathbf{r})$ есть согласно (31.5) собственная функция гамильтониана системы \hat{H} в координатном представлении. Следовательно, координатное распределение в рассматриваемом состоянии согласно (29.14) есть

$$W(\mathbf{r}) = Z^{-1}(\beta) \sum_n e^{-\beta E_n} |\varphi_n(\mathbf{r})|^2. \quad (31.12)$$

Совершенно аналогично найдем импульсное распределение:

$$\widetilde{W}(\mathbf{p}) = Z^{-1}(\beta) \sum_n e^{-\beta E_n} |\tilde{\varphi}_n(\mathbf{p})|^2, \quad (31.13)$$

где $\tilde{\varphi}_n(\mathbf{p})$ — собственная функция гамильтониана \hat{H} , в импульсном представлении.

Теперь выясним вопрос о том, смесью каких чистых состояний является рассматриваемое смешанное состояние.

Как было выяснено в § 29, компонентами смеси являются чистые состояния, описываемые собственными векторами статистического оператора $\hat{\rho}$ данного смешанного состояния. При этом

статистические веса компонент смеси равны собственным значениям $\hat{\rho}$. Из (31.2) видно, что в нашем случае собственные векторы оператора $\hat{\rho}$ совпадают с собственными векторами $|\varphi_n\rangle$ гамильтониана системы \hat{H} , а собственные значения оператора $\hat{\rho}$ есть

$$\rho_n = e^{-\beta E_n} / Z(\beta). \quad (31.14)$$

2. Пример: линейный гармонический осциллятор в термостате

Гамильтониан системы есть

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2. \quad (31.15)$$

Начнем с вычисления статистической суммы $Z(\beta)$. Согласно (11.19) энергия стационарного состояния осциллятора есть

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (31.16)$$

Подставляя это значение в (31.8), находим

$$Z(\beta) = e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n} = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}. \quad (31.17)$$

Подставляя это выражение в (31.9) и (31.10), получаем среднее значение и дисперсию энергии осциллятора в рассматриваемом смешанном состоянии:

$$\bar{E} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1}, \quad (31.18)$$

$$D_E = \left(\frac{\hbar\omega}{2} \right)^2 \left(\operatorname{cth}^2 \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) - 1 \right). \quad (31.19)$$

Соотношение (31.18) есть формула Планка (с точностью до энергии нулевых колебаний $\hbar\omega/2$).

Далее найдем матрицу плотности состояния (31.2) в координатном представлении. Согласно (31.11) имеем

$$\rho(x, x') \equiv \langle x | \hat{\rho} | x' \rangle = Z^{-1}(\beta) \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} \varphi_n(x) \varphi_n^*(x'), \quad (31.20)$$

где $\{\varphi_n\}$ — собственные функции гамильтониана (31.15) в координатном представлении. Поскольку они согласно (11.18) могут считаться вещественными, из (31.20) следует

$$\rho(x, x') = \rho(x', x), \quad (31.21)$$

т. е. матрица плотности симметрична.

Для вычисления (31.20) воспользуемся искусственным приемом: получим дифференциальное уравнение для $\rho(x, x')$ и решим его. Дифференцируя (31.20) по x , находим

$$\frac{\partial \rho(x, x')}{\partial x} = Z^{-1}(\beta) \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} \frac{\partial \varphi_n(x)}{\partial x} \varphi_n(x'). \quad (31.22)$$

Используем известную формулу (см. упр. 3.14)

$$\frac{\partial \varphi_n(x)}{\partial x} = \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}} (\sqrt{n} \varphi_{n-1}(x) - \sqrt{n+1} \varphi_{n+1}(x)). \quad (31.23)$$

Подставляя это выражение в (31.22) и принимая во внимание, что

$$\varphi_{-1}(x) = 0, \quad E_{n+1} = E_n + \hbar\omega,$$

получаем

$$\frac{\partial \rho(x, x')}{\partial x} = \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}} Z^{-1}(\beta) (e^{-\beta\hbar\omega} f(x, x') - f(x', x)), \quad (31.24)$$

где

$$f(x, x') \equiv \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} \sqrt{n+1} \varphi_n(x) \varphi_{n+1}(x'). \quad (31.25)$$

Далее рассмотрим произведение

$$x\rho(x, x') = Z^{-1}(\beta) \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} x\varphi_n(x) \varphi_n(x'). \quad (31.26)$$

Подставляя в (31.26) известную формулу (см. упр. 3.14)

$$x\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} (\sqrt{n+1} \varphi_{n+1}(x) + \sqrt{n} \varphi_{n-1}(x)), \quad (31.27)$$

получаем

$$x\rho(x, x') = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} Z^{-1}(\beta)(e^{-\beta\hbar\omega} f(x, x') + f(x', x)). \quad (31.28)$$

Учитывая симметрию (31.21) функции $\rho(x, x')$, можем также написать

$$x'\rho(x, x') = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} Z^{-1}(\beta)(e^{-\beta\hbar\omega} f(x', x) + f(x, x')). \quad (31.29)$$

Из уравнений (31.28) и (31.29) находим

$$f(x, x') = \sqrt{\frac{2\mu\omega}{\hbar}} Z(\beta)(1 - e^{-2\beta\hbar\omega})^{-1}(x' - e^{-\beta\hbar\omega}x)\rho(x, x'). \quad (31.30)$$

Подставляя (31.30) в (31.24), получаем

$$\frac{\partial\rho(x, x')}{\partial x} = \frac{\mu\omega}{\hbar} \left(-\frac{x}{\text{th}(\beta\hbar\omega)} + \frac{x'}{\text{sh}(\beta\hbar\omega)} \right) \rho(x, x'). \quad (31.31)$$

Это и есть искомое уравнение для функции $\rho(x, x')$. Интегрируя его по x , находим

$$\rho(x, x') = C(x') \exp\left(-\frac{\mu\omega}{2\hbar \text{th}(\beta\hbar\omega)}x^2 + \frac{\mu\omega}{\hbar \cdot \text{sh}(\beta\hbar\omega)}xx'\right), \quad (31.32)$$

где $C(x')$ — пока произвольная функция x' . Согласно (31.21) функция (31.32) должна быть симметричной относительно своих аргументов. Отсюда следует, что $C(x')$ имеет вид

$$C(x') = C_0 \exp\left(-\frac{\mu\omega}{2\hbar \cdot \text{th}(\beta\hbar\omega)}(x')^2\right), \quad (31.33)$$

где C_0 — некоторая константа. Находя ее из условия нормировки (29.3)

$$\text{Sp } \hat{\rho} = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x, x) dx = 1,$$

окончательно получаем

$$\rho(x, x') = \sqrt{\frac{\mu\omega}{\pi\hbar} \operatorname{th}\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)} \times \exp\left(-\frac{\mu\omega}{2\hbar \cdot \operatorname{th}(\beta\hbar\omega)}(x^2 + x'^2) + \frac{\mu\omega}{\hbar \cdot \operatorname{sh}(\beta\hbar\omega)}xx'\right). \quad (31.34)$$

Это — матрица плотности в шредингеровском координатном представлении линейного гармонического осциллятора, находящегося в термодинамическом равновесии с термостатом при температуре $T = 1/k\beta$.

Диагональные элементы этой матрицы согласно (29.14) дают плотность координатного распределения осциллятора:

$$W(x) = \rho(x, x) = \sqrt{\frac{\mu\omega}{\pi\hbar} \operatorname{th}\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)} \times \exp\left(-\frac{\mu\omega}{\hbar} \operatorname{th}\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)x^2\right). \quad (31.35)$$

Это — нормальное (гауссово) распределение с нулевым средним значением и дисперсией

$$D_x = \frac{\hbar}{2\mu\omega} \operatorname{cth}\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right). \quad (31.36)$$

Зная матрицу плотности в координатном представлении, нетрудно найти матрицу плотности этого же состояния в импульсном представлении. Согласно (24.25) имеем

$$\langle p|\widehat{\rho}|p'\rangle = \int \langle p|x\rangle \langle x|\widehat{\rho}|x'\rangle \langle x'|p'\rangle dx dx'. \quad (31.37)$$

Подставляя сюда одномерные обобщенные собственные функции оператора импульса, получаем

$$\widetilde{\rho}(p, p') \equiv \langle p|\widehat{\rho}|p'\rangle = (2\pi\hbar)^{-1} \int \rho(x, x') e^{\frac{i}{\hbar}(p'x' - px)} dx dx'. \quad (31.38)$$

Вычисляя этот интеграл с функцией $\rho(x, x')$ в виде (31.34), находим

$$\widetilde{\rho}(p, p') = \sqrt{\frac{\operatorname{th}(\beta\hbar\omega/2)}{\pi\hbar\mu\omega}} \exp\left(-\frac{p^2 + p'^2}{2\hbar\mu\omega \operatorname{th}(\beta\hbar\omega)} + \frac{pp'}{\hbar\mu\omega \operatorname{sh}(\beta\hbar\omega)}\right). \quad (31.39)$$

Конечно, эту формулу можно получить, отправляясь от выражения, аналогичного (31.20):

$$\langle p | \hat{\rho} | p' \rangle = Z^{-1}(\beta) \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} \tilde{\varphi}_n(p) \tilde{\varphi}_n^*(p'), \quad (31.40)$$

где $\{\tilde{\varphi}_n(p)\}$ — волновые функции стационарных состояний осциллятора в импульсном представлении.

Следовательно, импульсное распределение имеет вид

$$\tilde{W}(p) = \tilde{\rho}(p, p) = \sqrt{\frac{\text{th}(\beta\hbar\omega/2)}{\pi\hbar\mu\omega}} \exp\left(-\frac{\text{th}(\beta\hbar\omega/2)}{\hbar\mu\omega} p^2\right). \quad (31.41)$$

Это нормальное распределение с нулевым средним значением и дисперсией

$$D_p = \frac{\hbar\mu\omega}{2} \text{cth}\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right). \quad (31.42)$$

Очень поучительно проанализировать зависимость полученных распределений от температуры термостата T , которая согласно (31.14) определяет статистические веса чистых состояний (стационарных состояний осциллятора) в рассматриваемом смешанном состоянии. При малых T основной вклад в смешанное состояние дают стационарные состояния осциллятора с малыми энергиями. При $T \rightarrow 0$ из (31.18), (31.19) и (31.35) получаем

$$\overline{E} \approx \hbar\omega/2, \quad D_E \approx 0, \quad (31.43)$$

$$W(x) \approx \sqrt{\frac{\mu\omega}{\pi\hbar}} \exp\left(-\frac{\mu\omega}{\hbar} x^2\right). \quad (31.44)$$

Сравнивая эти выражения с (11.19) и (11.21), видим, что они совпадают с соответствующими выражениями для основного состояния осциллятора. Это значит, что при $T \rightarrow 0$ смешанное состояние асимптотически переходит в чистое состояние. Однако при любом $T \neq 0$ имеется примесь возбужденных состояний.

С ростом температуры вклад состояний с большими энергиями растет. При $T \rightarrow \infty$ (фактически при $kT \gg \hbar\omega$) из (31.18),

(31.19), (31.35) и (31.41) получаем

$$\bar{E} \approx kT, \quad D_E \approx (kT)^2, \quad (31.45)$$

$$W(x) = \sqrt{\frac{\mu\omega^2}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{V(x)}{kT}\right), \quad (31.46)$$

$$\widetilde{W}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\mu kT}} \exp\left(-\frac{K(p)}{kT}\right), \quad (31.47)$$

где

$$V(x) = \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 \quad (31.48)$$

— потенциальная энергия осциллятора,

$$K(p) = p^2/2\mu \quad (31.49)$$

— кинетическая энергия осциллятора.

Распределение (31.47) есть распределение Максвелла. Его характерной особенностью является независимость от вида потенциальной энергии $V(x)$.

Мы видим, что при $T \rightarrow \infty$ все распределения не содержат постоянной Планка \hbar . Это указывает на то, что движение становится классическим.

Упражнения к лекции 7

7.1. Доказать соотношения (29.23) и (29.24).

7.2. Найти матрицу плотности линейного гармонического осциллятора в энергетическом представлении для произвольного момента времени, если при $t = 0$ его состояние описывается волновой функцией из упражнения 3.10.

7.3. Найти матрицу плотности линейного гармонического осциллятора для произвольного момента времени, если при $t = 0$ его состояние является некогерентной смесью основного и первого возбужденного стационарных состояний с весами p_1 и p_2 . Рассмотреть энергетическое, импульсное и координатное представления. Найти средние значения и дисперсии соответствующих распределений.

7.4. Получить формулу (31.39), отправляясь от (31.40).

7.5. Найти матрицу плотности свободной частицы в термостате. Получить ее координатное и импульсное распределения.

Раздел 2

ДВИЖЕНИЕ В СФЕРИЧЕСКИ СИММЕТРИЧНОМ ПОЛЕ. МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ ТЕОРИИ МОМЕНТА КОЛИЧЕСТВА ДВИЖЕНИЯ

ЛЕКЦИЯ 8

В разделе 1 были рассмотрены основные положения квантовой механики и приведены примеры их использования для решения некоторых простейших одномерных задач. В данном разделе будет рассмотрена одна из наиболее важных трехмерных задач — движение частицы в сферически-симметричном поле. Кроме того, будет рассмотрен математический аппарат теории момента количества движения, который позволит нам естественным образом ввести понятие спина.

§ 32. Движение частицы в сферически-симметричном поле (дискретный спектр)

Найдем стационарные состояния движения частицы в сферически-симметричном поле с потенциальной энергией

$$V(\mathbf{r}) = V(|\mathbf{r}|).$$

Для этого надо найти решения стационарного уравнения Шредингера

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad \hat{H} = -\left(\frac{\hbar^2}{2\mu}\right)\nabla^2 + V(|\mathbf{r}|), \quad (32.1)$$

удовлетворяющие во всем пространстве требованиям непрерывности, квадратичной интегрируемости и непрерывности градиента.

Ввиду сферической симметрии поля задачу удобно решать в сферической системе координат (r, θ, φ) , начало которой совпадает с центром симметрии поля, а полярная ось имеет некоторое произвольное направление:

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi, & y &= r \sin \theta \sin \varphi, & z &= r \cos \theta, \\ 0 &\leq r < \infty, & 0 &\leq \theta \leq \pi, & 0 &\leq \varphi < 2\pi. \end{aligned} \quad (32.2)$$

В этой системе координат имеем

$$\begin{aligned} V(|\mathbf{r}|) &= V(r), & \psi(\mathbf{r}) &= \psi(r, \theta, \varphi), \\ \nabla^2 &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{\Lambda}}{r^2}, \\ \hat{\Lambda} &= \frac{1}{\sin \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \end{aligned} \quad (32.3)$$

(см. упр. 2.3).

Как мы отмечали в § 16, знание интегралов движения системы обычно позволяет упростить решение уравнения Шредингера. Поэтому и в данном случае начнем с выявления сохраняющихся физических величин.

Легко видеть, что гамильтониан системы (32.1) инвариантен относительно операции \hat{P} инверсии пространства (см. § 12), а поэтому четность есть интеграл движения.

Интегралами движения являются также квадрат момента количества движения \mathbf{L}^2 и любая его проекция L_i ($i = x, y, z$) (см. упражнение 2.5). Кроме того, легко проверить (см. упр. 1.7), что

$$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_i] = 0, \quad \text{но} \quad [\hat{L}_i, \hat{L}_k] \neq 0 \quad \text{при} \quad i \neq k,$$

а также

$$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{P}] = 0, \quad [\hat{L}_i, \hat{P}] = 0.$$

Таким образом, все четыре оператора

$$\hat{H}, \hat{P}, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_i, \quad (32.4)$$

где i имеет какое-нибудь одно из трех возможных значений x, y, z , коммутируют друг с другом. Подчеркнем, что в этот набор может быть включена только одна компонента оператора $\hat{\mathbf{L}} = \{\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z\}$, так как различные компоненты этого оператора не коммутируют между собой.

Поскольку все направления в сферически симметричном поле равноправны, то в дальнейшем будем рассматривать следующий набор взаимно коммутирующих операторов:

$$\hat{H}, \hat{P}, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z, \quad (32.5)$$

т. е. будем искать такие решения $\psi(\mathbf{r})$ уравнения Шредингера, которые являются собственными функциями всех этих операторов. В сферической системе координат соответствующие уравнения имеют вид:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) - \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{\hbar^2 r^2} \psi + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V(r)) \psi = 0, \quad (32.6)$$

$$\hat{\mathbf{L}}^2 \psi = L^2 \psi, \quad (32.7)$$

$$\hat{L}_z \psi = L_z \psi, \quad (32.8)$$

$$\hat{P} \psi = P \psi, \quad (32.9)$$

где

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = -\hbar^2 \hat{\Lambda} = -\frac{\hbar^2}{\sin \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right), \quad (32.10)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (32.11)$$

(см. упр. 1.9).

Собственные значения и собственные функции оператора \hat{L}_z есть (см. упр. 1.10)

$$L_z = \hbar m, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \quad (32.12)$$

$$\psi_m(\mathbf{r}) = F(r, \theta) \Phi_m(\varphi), \quad (32.13)$$

где

$$\Phi_m(\varphi) = (2\pi)^{-1/2} e^{im\varphi}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \quad (32.14)$$

причем

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m^*(\varphi) \Phi_{m'}(\varphi) d\varphi = \delta_{mm'}, \quad (32.15)$$

а $F(r, \theta)$ есть произвольная квадратично-интегрируемая функция.

Из математики известно, что собственные значения оператора \widehat{L}^2 даются формулой

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2, \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad (32.16)$$

а каждому собственному значению соответствуют собственные функции:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l; \quad (32.17)$$

это сферические функции (см. Дополнение 7), удовлетворяющие условию ортонормированности на сфере

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) \sin \theta \, d\theta \, d\varphi = \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (32.18)$$

Сферические функции $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ всегда могут быть представлены в виде

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi), \quad (32.19)$$

где $\Theta_{lm}(\theta)$ — некоторые ограниченные функции (см. (Д7.5)). Следовательно, каждая функция $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ является также собственной функцией оператора \widehat{L}_z , принадлежащей собственному значению $m\hbar$:

$$\widehat{L}_z Y_{lm}(\theta, \varphi) = m\hbar Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (32.20)$$

Сферические функции при $l = 0, 1, 2$ имеют следующий явный вид:

$$\begin{aligned} l = 0, m = 0 : Y_{0,0} &= 1/\sqrt{4\pi}, \\ l = 1, m = \pm 1 : Y_{1,\pm 1} &= \mp \sqrt{3/8\pi} \sin \theta \cdot e^{\pm i\varphi}, \\ m = 0 : Y_{1,0} &= \sqrt{3/4} \cos \theta, \\ l = 2, m = \pm 2 : Y_{2,\pm 2} &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta \cdot e^{\pm 2i\varphi}, \\ m = \pm 1 : Y_{2,\pm 1} &= \mp \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cos \theta \sin \theta \cdot e^{\pm i\varphi}, \\ m = 0 : Y_{2,0} &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1). \end{aligned} \quad (32.21)$$

В математике показывается, что каждая сферическая функция $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ удовлетворяет соотношению

$$\widehat{P} Y_{lm}(\theta, \varphi) = Y_{lm}(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (32.22)$$

т. е. $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ есть собственная функция оператора инверсии, принадлежащая собственному значению $(-1)^l$.

Итак, мы видим, что функции

$$\begin{aligned} \psi_{lm}(\mathbf{r}) = R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots, \\ m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l, \end{aligned} \quad (32.23)$$

где $R(r)$ — некоторая функция r , являются общими собственными функциями операторов $\widehat{\mathbf{L}}^2$, \widehat{L}_a , \widehat{P} . Подставляя $\psi_{lm}(\mathbf{r})$ в уравнение Шредингера (32.6), получаем

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} R(r) + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V(r)) R(r) = 0, \quad (32.24)$$

т. е. $\psi_{lm}(\mathbf{r})$ есть собственная функция гамильтониана (32.1), если $R(r)$ удовлетворяет уравнению (32.24) и является непрерывной квадратично-интегрируемой функцией с непрерывной первой производной. Уравнение (32.24) иногда называют радиальным уравнением Шредингера.

Введем новую функцию

$$u(r) = rR(r), \quad (32.25)$$

для которой из (32.24) получаем уравнение

$$\frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V_l(r)) u(r) = 0, \quad (32.26)$$

где

$$V_l(r) \equiv V(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{r^2}, \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (32.27)$$

Уравнение (32.26) внешне совпадает с уравнением Шредингера для одномерного движения частицы в поле с потенциальной энергией $V_l(r)$.

Пусть E_{nl} ($n = 1, 2, 3, \dots$) есть n -е собственное значение уравнения (32.26) при фиксированном l . Аналогично тому, как в § 12 было доказано, что все дискретные энергетические уровни частицы в произвольном одномерном потенциальном поле невырождены, легко показать, что каждому значению E_{nl} соответствует только одно линейно независимое решение уравнения (32.26):

$$u(r) = u_{nl}(r).$$

Таким образом, искомые общие собственные функции операторов \widehat{H} , \widehat{P} , $\widehat{\mathbf{L}}^2$, \widehat{L}_z имеют вид

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (32.28)$$

где

$$R_{nl}(r) = \frac{u_{nl}(r)}{r}.$$

Мы видим, что каждому собственному значению гамильтониана E_{nl} соответствует $(2l+1)$ линейно независимых собственных функций, отличающихся значениями m ($m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$). Такое вырождение имеется в любом сферически-симметричном поле. Это «обязательное» вырождение можно было предвидеть еще до решения уравнения Шредингера. Действительно, в сферически-симметричном поле все направления равноправны, а поэтому энергия системы не может зависеть от ориентации в пространстве вектора момента количества движения, в частности от величины его проекции на ось z .

Пусть ψ_m и $\psi_{m'}$ — волновые функции двух состояний, отличающихся только значениями m . Тогда любая линейная комбинация этих функций

$$\psi = \alpha\psi_m + \beta\psi_{m'},$$

является собственной функцией гамильтониана, принадлежащей тому же энергетическому уровню, которому принадлежат ψ_m и $\psi_{m'}$, но в отличие от них функция ψ не является собственной функцией оператора \widehat{L}_z . Поэтому в состоянии ψ проекция момента количества движения на ось z не имеет определенного значения. Таким образом, частица, движущаяся в любом сферически-симметричном поле с некоторым определенным значением энергии, может находиться не только в состояниях с определенным значением проекции момента на некоторое направление, но и в бесчисленном множестве таких состояний, в которых проекция момента не имеет определенного значения (исключением является случай $l = 0$, когда проекция момента может иметь только одно значение $m = 0$).

В некоторых сферически-симметричных полях одному и тому же значению энергии системы может соответствовать несколько различных значений l , т. е. несколько линейно-независимых функций ψ_{nlm} . Это вырождение по l в отличие от «обязательно-го» вырождения по m иногда называется «случайным». Ниже мы встретимся с примерами такого «случайного» вырождения.

Поскольку согласно Дополнению 2 собственные функции эрмитова оператора, принадлежащие различным собственным значениям, ортогональны, для всех функций $\{\psi_{nlm}\}$ имеем

$$\langle \psi_{nlm} | \psi_{n'l'm'} \rangle = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (32.29)$$

Отсюда, в частности, получаем

$$\langle \psi_{nlm} | \psi_{n'l'm} \rangle = \delta_{nn'},$$

т. е.

$$\int_0^{\infty} R_{nl}^*(r) R_{n'l}(r) r^2 dr = \delta_{nn'}. \quad (32.30)$$

Таким образом, функции R_{nl} удовлетворяют условию нормировки:

$$\int_0^{\infty} |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = 1. \quad (32.31)$$

Итак, стационарное состояние движения в сферически-симметричном поле однозначно определяется тремя числами n , l , m , для которых приняты следующие названия:

- n — главное квантовое число,
- l — орбитальное квантовое число,
- m — магнитное квантовое число.

Совокупность состояний, отличающихся друг от друга только значениями m , принято объединять в одно состояние и обозначать его символом (n, l) (иногда вместо n используется какой-либо другой индекс, характеризующий энергию состояния). При этом вместо значений орбитального квантового числа ($l = 0, 1, 2, \dots$) обычно используются буквы латинского алфавита со следующим соответствием:

$$\begin{array}{ccccccc} l = 0, & 1, 2, & 3, 4, & 5, 6, \dots; & & & \\ & s, & p, d, & f, g, & h, i, \dots & & \end{array} \quad (32.32)$$

Например, символ $3d$ обозначает состояние с квантовыми числами $n = 3$, $l = 2$ (точнее, совокупность состояний с $n = 3$, $l = 2$, $m = 0, \pm 1, \pm 2$).

Мы видим, что стационарные состояния в сферически-симметричном поле задаются тремя квантовыми числами (n, l, m) , хотя мы их искали как собственные функции четырех коммутирующих операторов (32.5). Очевидно, это «несоответствие» объясняется тем, что не все четыре интеграла движения независимы.

Действительно, из (32.22) следует, что четность состояния однозначно определяется квадратом момента количества движения, т. е. орбитальным квантовым числом

$$P = (-1)^l. \quad (32.33)$$

В то же время три других интеграла движения (E, \mathbf{L}^2, L_z) образуют полный набор физических величин для данной системы (см. § 4), так как каждой совокупности значений этих величин соответствует одно и только одно линейно независимое состояние. Этот полный набор не является единственным, поскольку наборы (E, \mathbf{L}^2, L_x) , (E, \mathbf{L}^2, L_y) тоже являются полными и не сводятся к набору (E, \mathbf{L}^2, L_z) .

Энергетический спектр системы определяется видом потенциальной энергии $V(r)$. В дальнейшем мы будем в основном рассматривать движение в таких полях, потенциальная энергия в которых ограничена или в начале координат обращается в бесконечность не быстрее, чем $1/r^2$, т. е. $V(r)$ удовлетворяет условию

$$\lim_{r \rightarrow 0} V(r)r^2 = 0. \quad (32.34)$$

Примерами таких полей являются следующие:

1) прямоугольная яма

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & \text{при } 0 \leq r < a, \\ 0 & \text{при } r > a; \end{cases}$$

2) гармонический изотропный осциллятор

$$V(r) = \mu\omega^2 r^2/2;$$

3) кулоновское поле

$$V(r) = -Ze^2/r;$$

4) экранированное кулоновское поле

$$V(r) = -(Ze^2/r)e^{-r/a}, \quad a = \text{const.}$$

Выясним поведение «радиальной» функции $u(r)$ при $r \rightarrow 0$ для таких систем. Уравнение (32.26) принимает вид

$$r^2 \frac{d^2 u(r)}{dr^2} - l(l+1)u(r) = 0.$$

Легко проверить, что его решениями являются функции

$$u_1(r) = Cr^{l+1}, \quad u_2(r) = Cr^{-l}.$$

Как видно из (32.25) и (32.31), второе решение при $l \geq 1$ не удовлетворяет условию нормировки, так как интеграл расходится на нижнем пределе. Это значит, что соответствующая волновая функция не является квадратично-интегрируемой и не может описывать какое-либо физическое состояние. При $l = 0$ функция $R(r) = u_2(r)/r = C/r$ не приводит к расходимости нормировочного интеграла (32.31), но не удовлетворяет уравнению Шредингера в точке $r = 0$, так как

$$\Delta(1/r) = -4\pi\delta(\mathbf{r}).$$

Следовательно, решение $u_2(r)$ при любом $l \geq 0$ должно быть отброшено.

Итак, в окрестности начала координат радиальная функция имеет вид

$$u(r) = Cr^{l+1}. \quad (32.35)$$

Отсюда следует, что она удовлетворяет граничному условию

$$u(0) = 0. \quad (32.36)$$

Таким образом,

$$R_{nl}(r) = Cr^l \quad \text{при} \quad r \rightarrow 0. \quad (32.37)$$

При этом плотность вероятности нахождения частицы в окрестности точки $\mathbf{r} = 0$ есть

$$\rho_{nlm}(\mathbf{r}) = |\psi_{nlm}(\mathbf{r})|^2 = C^2 r^{2l} |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2, \quad (32.38)$$

т. е. она тем быстрее обращается в нуль в начале координат, чем больше величина момента количества движения в данном состоянии.

В уравнении (32.26) для радиальной функции роль эффективной потенциальной энергии играет величина

$$V_l(r) = V(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{r^2}, \quad (32.39)$$

графики которой для некоторого $V(r)$ и различных значений l приведены на рис. 9.

Мы видим, что при увеличении l усиливается отталкивание в окрестности центра поля. Именно с этим обстоятельством связано уменьшение вероятности пребывания частицы вблизи центра поля. Член

$$\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}$$

называют «центробежной потенциальной энергией».

§ 33. Стационарные состояния для потенциалов притяжения с быстрым затуханием. Пример: сферически-симметричная прямоугольная потенциальная яма

Большинство встречающихся в природе взаимодействий между частицами описывается потенциалами, абсолютная величина которых достаточно быстро (быстрее, чем $1/r$) уменьшается при $r \rightarrow \infty$ (исключением является кулоновский потенциал и некоторые другие). Кроме того, во многих случаях можно считать, что на некотором расстоянии R взаимодействием можно совсем пренебречь, т. е. положить $V(r) = 0$ при $r > R$. Такие потенциалы называются короткодействующими, а R — радиусом их действия.

Примером быстро затухающего потенциала притяжения является потенциал Вудса – Саксона

$$V(r) = -V_0 \left(1 + \exp\left(\frac{r-R}{a}\right) \right)^{-1}, \quad (33.1)$$

где V_0 , R и a — некоторые положительные константы. Этот потенциал широко используется в ядерной физике для описания взаимодействия нейтронов с атомными ядрами. Параметр R определяет размеры области локализации взаимодействия, а параметр a — размеры той области, где происходит наиболее быстрое изменение потенциала. При $a \rightarrow 0$ потенциал (33.1) переходит в потенциал сферически-симметричной прямоугольной потенциальной ямы радиуса R (рис. 10).

Для нахождения стационарных состояний надо решить уравнение (32.26). В общем случае это можно сделать только численно. Исключением являются кулоновский потенциал, потенциалы гармонического осциллятора, прямоугольной ямы (они будут рассмотрены ниже) и некоторые другие. Важной особенностью всех потенциалов, спадающих быстрее, чем $1/r$, является универсальный вид волновой функции при $r \gg R$, поскольку в этой области

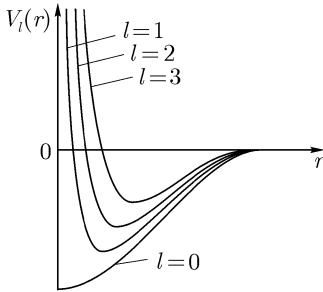


Рис. 9. Эффективная потенциальная энергия $V_l(r)$ частицы в сферически-симметричном потенциальном поле при различных значениях орбитального квантового числа l

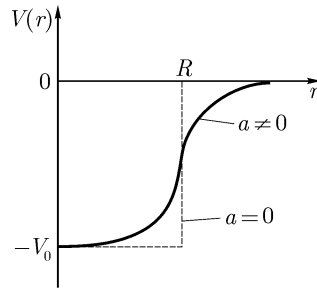


Рис. 10. Потенциал Вудса – Саксона

взаимодействие пренебрежимо мало. Поэтому численное интегрирование уравнения для радиальной части волновой функции достаточно провести только во внутренней области, а затем к найденной функции надо «пришить» стандартный «хвост».

В этом параграфе мы найдем энергии и волновые функции стационарных состояний в сферически-симметричной прямоугольной потенциальной яме, когда в аналитическом виде может быть представлена не только асимптотика волновой функции, но и ее внутренняя часть.

Итак, найдем стационарные состояния движения в поле с потенциальной энергией:

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 < 0 & \text{при } 0 \leq r \leq R, \\ 0 & \text{при } r > R. \end{cases} \quad (\text{I})$$

(II)

Пусть $l = 0$. В этом случае уравнение (32.26) для радиальной функции принимает вид:

$$\frac{d^2}{dr^2} u(r) + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V(r)) u(r) = 0. \quad (33.2)$$

Ищем его решения, удовлетворяющие требованиям непрерывности, квадратичной интегрируемости, непрерывности производной. В частности, они должны удовлетворять граничному условию (32.36)

$$u(0) = 0.$$

Ищем E в интервале $-V_0 < E \leq 0$. В пространственной области (I) имеем

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + k^2 u(r) = 0,$$

$$u_{(I)}(r) = A \sin(kr) + B \cos(kr),$$

где

$$k \equiv \frac{1}{\hbar} \sqrt{2\mu(V_0 - |E|)}. \quad (33.3)$$

Из граничного условия (32.36) получаем $B = 0$, т. е.

$$u_{(I)}(r) = A \sin(kr). \quad (33.4)$$

В пространственной области (II) имеем

$$\frac{d^2 u}{dr^2} - \varkappa^2 u(r) = 0,$$

$$u_{(II)}(r) = C e^{\varkappa r} + D e^{-\varkappa r},$$

где

$$\varkappa \equiv \frac{1}{\hbar} \sqrt{2\mu|E|}. \quad (33.5)$$

Из условия квадратичной интегрируемости функции $u(r)$ получаем $C = 0$, т. е.

$$u_{(II)}(r) = D e^{-\varkappa r}. \quad (33.6)$$

Производя сшивание функций $u_{(I)}(r)$ и $u_{(II)}(r)$ в точке $r = R$, приходим к трансцендентному уравнению

$$-k \cdot \operatorname{ctg}(kR) = \varkappa, \quad (33.7)$$

которому должна удовлетворять величина k , т. е. энергия системы. Графический анализ этого уравнения был произведен в § 14. Обращаясь к рис. 5, мы видим, что решения уравнения (33.7) существуют только при условии

$$K \geq \pi/2R, \quad K \equiv \frac{1}{\hbar} \sqrt{2\mu V_0},$$

т. е.

$$V_0 R^2 \geq \hbar^2 \pi^2 / 8\mu. \quad (33.8)$$

Полное количество решений N определяется неравенствами

$$\left(\frac{KR}{\pi} - \frac{1}{2}\right) < N \leq \left(\frac{KR}{\pi} + \frac{1}{2}\right). \quad (33.9)$$

Поскольку в каждом интервале

$$(1 + 2(n - 1))\frac{\pi}{2}R \leq k < (1 + 2n)\frac{\pi}{2}R, \quad n = 1, 2, \dots, N,$$

существует только одно решение уравнения (33.7), все его корни можно перенумеровать в порядке возрастания их величины

$$0 < k_1 < k_2 < \dots < k_N.$$

Каждому корню k_n соответствует значение энергии

$$E_n = \left(\frac{\hbar^2}{2\mu}\right)k_n^2 - V_0 \quad (33.10)$$

и собственная функция

$$u_n(r) = \begin{cases} A_n \sin(k_n r) & \text{при } 0 \leq r \leq R, \\ D_n e^{-\varkappa_n r} & \text{при } r > R, \end{cases} \quad (33.11)$$

где

$$\varkappa_n = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2\mu|E_n|},$$

$$D_n = A_n e^{\varkappa_n R} \sin(k_n R),$$

а константа A_n определяется из условия нормировки

$$\int_0^{\infty} |u_n(r)|^2 dr = 1. \quad (33.12)$$

При этом для собственной функции гамильтониана получаем

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = \psi_{n00}(\mathbf{r}) = R_{n0}(r)Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{u_n(r)}{\sqrt{4\pi r}}, \quad (33.13)$$

так как $Y_{00}(\theta, \varphi) = 1/\sqrt{4\pi}$.

При $l = 0$ все решения стационарного уравнения Шредингера сферически-симметричны, и вероятность пребывания частицы

в любой точке пространства зависит только от расстояния до центра поля.

Заметим, что функцию $R_{nl}(r)$ при $l = 0$ можно представить в виде

$$R_{n0}(r) = \begin{cases} B_n j_0(k_n r) & \text{при } 0 \leq r \leq R, \\ C_n h_0^{(1)}(i\kappa_n r) & \text{при } r > R, \end{cases}$$

где $j_0(\rho)$, $h_0^{(1)}(\xi)$ — сферические функции Бесселя и Ханкеля (см. Дополнение 8). Нетрудно проверить, что при $l > 0$ радиальная функция $R_{nl}(r)$ аналогичным образом выражается через сферические функции Бесселя и Ханкеля порядка l :

$$R_{nl}(r) = \begin{cases} B_{nl} j_l(k_{nl} r) & \text{при } 0 \leq r \leq R, \\ C_{nl} h_l^{(1)}(i\kappa_{nl} r) & \text{при } r > R, \end{cases} \quad (33.14)$$

причем k_{nl} (и κ_{nl}) определяются из условия сшивания в точке $r = R$:

$$\frac{k_{nl} j_l'(k_{nl} R)}{j_l(k_{nl} R)} = \frac{i\kappa_{nl} h_l^{(1)'}(i\kappa_{nl} R)}{h_l^{(1)}(i\kappa_{nl} R)} \quad (33.15)$$

(штрих означает дифференцирование по аргументу).

Решения этого уравнения определяют дискретный спектр гамильтониана. В соответствии с общими свойствами решений уравнения (32.26) каждому собственному значению E_{nl} ($n = 1, 2, \dots, N$) принадлежит только одна радиальная функция $R_{nl}(r)$ и $(2l + 1)$ собственных функций $\psi_{nlm}(\mathbf{r})$ вида (32.28).

Упражнения к лекции 8

8.1. Частица с массой μ находится в s -состоянии в сферически-симметричной прямоугольной потенциальной яме. Получить приближенное выражение для энергии связи частицы, если глубина V_0 и радиус a ямы удовлетворяют соотношению

$$V_0 a^2 \approx \frac{\pi^2 \hbar^2}{8\mu}.$$

Оценить вероятность пребывания частицы внутри и вне ямы.

8.2. Найти энергии стационарных состояний нейтрона в ядрах ^{16}O и ^{208}Pb , считая, что он движется в сферически-симметричной прямоугольной яме с бесконечно высокими стенками, а радиус ямы равен радиусу ядра

$$R = r_0 A^{1/3}, \quad r_0 = 1,3 \cdot 10^{-13} \text{ см},$$

где A — массовое число ядра.

8.3. Частица с массой μ находится в основном состоянии в сферически-симметричной прямоугольной потенциальной яме с радиусом a и бесконечно высокими стенками. Найти среднеквадратичное расстояние частицы от центра ямы.

8.4. В условиях задачи 8.3 найти импульсное распределение.

8.5. Классифицировать состояния частицы в двумерной аксиально-симметричной прямоугольной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками.

8.6. Рассмотрим линейное пространство, образованное собственными функциями операторов \hat{L}_z и $\hat{\mathbf{L}}^2$, принадлежащими собственному значению $l = 1$ оператора $\hat{\mathbf{L}}^2$.

В этом пространстве:

а) найти матрицы операторов $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z, \hat{\mathbf{L}}^2$ в представлении собственных функций операторов \hat{L}_z и $\hat{\mathbf{L}}^2$, воспользовавшись явным видом этих функций и операторов;

б) найти собственные значения и собственные функции оператора \hat{L}_x в представлении собственных функций оператора \hat{L}_z ,

в) найти матрицы операторов

$$\hat{L}_+ = \frac{\hat{L}_x + i\hat{L}_y}{\sqrt{2}}, \quad \hat{L}_- = \frac{\hat{L}_x - i\hat{L}_y}{\sqrt{2}}$$

в представлении собственных функций оператора \hat{L}_z ; выяснить физический смысл этих операторов, воспользовавшись аналогией с операторами \hat{a} и \hat{a}^+ из § 25.

8.7. Частица находится в сферически-симметричном поле в состоянии с $l = 1, l_x = 0$ (l_x — проекция момента количества движения на ось x). Найти распределение проекции момента на ось z .

8.8. Две частицы с массами m_1 и m_2 связаны между собой центральным взаимодействием $V(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)$. Показать, что уравнение Шредингера, описывающее эту систему, распадается на два независимых уравнения, одно из которых описывает относительное движение частиц, а другое — движение их центра масс.

ЛЕКЦИЯ 9

§ 34. Представление о «квантовых орбитах»

В классической механике орбитой частицы называется траектория ее движения. В квантовой механике термин «орбита» используется для обозначения стационарного состояния $|nlm\rangle$ движения частицы в сферически-симметричном поле. Каждому энергетическому уровню E_{nl} соответствуют $2l + 1$ «квантовых орбит».

Плотность пространственного распределения частицы, находящейся на орбите $|nlm\rangle$, есть

$$\begin{aligned} \rho_{nlm}(\mathbf{r}, t) &= |\psi_{nlm}(\mathbf{r}, t)|^2 = \left| R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) e^{-\frac{i}{\hbar} E_{nl} t} \right|^2 = \\ &= |R_{nl}(r)|^2 (2\pi)^{-1} |\Theta_{lm}(\theta)|^2, \end{aligned} \quad (34.1)$$

т. е. она не зависит от азимутального угла φ (здесь мы использовали формулы (Д7.4) и (Д7.7)). Отсюда видно, что $|R_{nl}(r)|^2$ есть плотность радиального распределения, а $|\Theta_{lm}(\theta)|^2$ — плотность распределения полярного угла частицы, движущейся по орбите $|nlm\rangle$.

Учитывая (32.22), получаем

$$\rho_{nlm}(r, \theta) = \rho_{nlm}(r, \pi - \theta). \quad (34.2)$$

Мы видим, что плотность пространственного распределения симметрична относительно плоскости $\theta = \pi/2$. Кроме того, из (Д7.12) следует, что она не зависит от знака, магнитного квантового числа m :

$$\rho_{nlm}(r, \theta) = \rho_{n,l,-m}(r, \theta). \quad (34.3)$$

Для наглядного представления угловой зависимости этой величины удобно использовать полярные диаграммы

$$\rho_{nlm}(r = \text{const}, \theta) \sim |\Theta_{lm}(\theta)|^2. \quad (34.4)$$

Например, в случае $l = 0$ полярная диаграмма представляет собой окружность, а при $l = 1$ имеем

$$|\Theta_{10}(\theta)|^2 \sim \cos^2 \theta; \quad |\Theta_{1,\pm 1}(\theta)|^2 \sim \sin^2 \theta$$

(рис. 11).

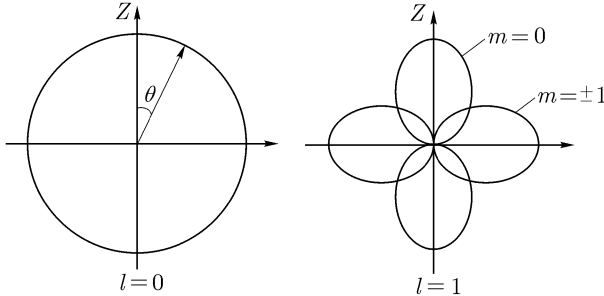


Рис. 11. Полярные диаграммы пространственного распределения частицы в s - и p -состояниях

Теперь найдем плотность тока вероятности (7.5), соответствующего движению частицы по орбите $|nlm\rangle$:

$$\mathbf{j}_{nlm} = (\hbar/2i\mu)(\psi_{nlm}^* \nabla \psi_{nlm} - \psi_{nlm} \nabla \psi_{nlm}^*).$$

В сферической системе координат оператор градиента есть

$$\nabla = \mathbf{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \mathbf{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \mathbf{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi},$$

где $\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta, \mathbf{e}_\varphi$ — соответствующие орты. Поскольку функции $R_{nl}(r)$ и $\Theta_{lm}(\theta)$ вещественны, то

$$\mathbf{j}_{nlm}(\mathbf{r}) = \mathbf{e}_\varphi \frac{\hbar m}{\mu} \frac{1}{r \sin \theta} |\psi_{nlm}(\mathbf{r})|^2,$$

т. е.

$$\mathbf{j}_{nlm}(\mathbf{r}) = \mathbf{e}_\varphi \frac{\hbar m}{\mu r \sin \theta} \rho_{nlm}(r, \theta). \quad (34.5)$$

Таким образом, плотность тока вероятности не зависит от азимутального угла φ и всегда имеет направление \mathbf{e}_φ . При $m = 0$ имеем $\mathbf{j} = 0$, при $m \neq 0$ абсолютная величина плотности тока не

зависит от знака m , а направление тока при изменении знака m изменяется на противоположное:

$$\mathbf{j}_{nlm}(r, \theta) = -\mathbf{j}_{n,l,-m}(r, \theta). \quad (34.6)$$

Пусть по каждой из $2l+1$ орбит, принадлежащих уровню E_{nl} , движется по одной частице (взаимодействием частиц друг с другом мы пренебрегаем). Тогда плотность пространственного распределения этих частиц есть

$$\sum_{m=-l}^l \rho_{nlm}(r, \theta) = |R_{nl}(r)|^2 \sum_{m=-l}^l |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 = \frac{2l+1}{4\pi} |R_{nl}(r)|^2, \quad (34.7)$$

т. е. она изотропна (здесь мы воспользовались формулой (Д7.15)). Используя (34.3), получаем

$$\sum_{m=-l}^l \mathbf{j}_{nlm}(r, \theta) = e\varphi \frac{\hbar m}{\mu r \sin \theta} \sum_{m=-l}^l m \rho_{nlm}(r, \theta) = 0, \quad (34.8)$$

т. е. плотность полного тока вероятности в этом случае равна нулю.

Дополним представление о «квантовых орбитах» рассмотрением импульсного распределения частицы. В общем случае этот вопрос был разобран в § 15. Согласно (15.8) и (15.9) плотность импульсного распределения частицы, находящейся в стационарном состоянии $|nlm\rangle$, не зависит от времени и может быть вычислена по формуле

$$\rho_{nlm}(\mathbf{p}) = (2\pi\hbar)^{-3} \left| \int e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\mathbf{r}} \psi_{nlm}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \right|^2. \quad (34.9)$$

Мы видим отсюда, что $\rho_{nlm}(\mathbf{p})$ зависит не только от величины, но и от направления импульса, т. е. разные направления импульса \mathbf{p} представлены в состоянии $|nlm\rangle$ с разной вероятностью.

Будем характеризовать вектор \mathbf{p} сферическими координатами:

$$\mathbf{p} = \{p, \theta_p, \varphi_p\}. \quad (34.10)$$

Покажем, что в стационарном состоянии $|nlm\rangle$ плотность импульсного распределения не зависит от азимутального угла φ_p ,

а зависимость от полярного угла θ_p имеет универсальный характер. Для этого удобно воспользоваться разложением экспоненты, стоящей под интегралом в (34.9), по сферическим функциям (см. (Д9.1)):

$$e^{i\mathbf{a}\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{\lambda\mu} i^\lambda j_\lambda(ar) Y_{\lambda\mu}^*(\theta_a, \varphi_a) Y_{\lambda\mu}(\theta_r, \varphi_r); \quad (34.11)$$

здесь $j_\lambda(x)$ — сферические функции Бесселя, с которыми мы уже встречались в § 33. Подставляя (34.11) в (34.9) и учитывая ортонормированность функций $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, получаем

$$\begin{aligned} \rho_{nlm}(\mathbf{p}) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \left| 4\pi (-i)^l Y_{lm}(\theta_p, \varphi_p) \int_0^\infty j_l\left(\frac{pr}{\hbar}\right) R_{nl}(r) r^2 dr \right|^2 = \\ &= \frac{1}{\pi^2 \hbar^3} |\Theta_{lm}(\theta_p)|^2 \left| \int_0^\infty j_l\left(\frac{pr}{\hbar}\right) R_{nl}(r) r^2 dr \right|^2. \end{aligned} \quad (34.12)$$

Отсюда видно, что зависимость плотности $\rho_{nlm}(\mathbf{p})$ от абсолютной величины импульса p одна и та же для всех $(2l+1)$ квантовых орбит, соответствующих уровню E_{nl} , и определяется видом радиальной волновой функции $R_{nl}(r)$.

В частном случае, когда $l = 0$, распределение импульса частицы сферически симметрично и вычисляется по формуле

$$\rho_{n00}(p) = \frac{1}{2\pi^2 \hbar^3} \left| \int_0^\infty \frac{\sin(pr/\hbar)}{(pr/\hbar)} R_{n0}(r) r^2 dr \right|^2; \quad (34.13)$$

здесь мы воспользовались соотношениями $\Theta_{00} = 2^{-\frac{1}{2}}$ (см. (Д7.18)) и $j_0(x) = (\sin x)/x$ (см. (Д8.6)). Разумеется, формулу (34.13) легко получить, и не прибегая к разложению (34.11), а вычисляя интеграл, стоящий в (34.9), по углам непосредственно. Однако если $l \neq 0$, то такое прямое вычисление оказывается очень громоздким и более сложным, нежели использование разложения (34.11).

§ 35. Движение частицы в кулоновском поле (дискретный спектр)

Найдем стационарные состояния дискретного спектра частицы в кулоновском поле с потенциальной энергией:

$$V(r) = -Ze^2/r, \quad Z > 0. \quad (35.1)$$

Ищем решение уравнения (32.26) для радиальной функции $u(r)$ при фиксированном значении l в виде

$$u_l(r) = r^{l+1} e^{-\varkappa r} W_l(r), \quad (35.2)$$

где

$$\varkappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2\mu|E|}, \quad (35.3)$$

$W_l(r)$ — некоторый полином. Решением соответствующего уравнения для $W_l(r)$ является вырожденная гипергеометрическая функция:

$$W_l(r) = F \left(-\sqrt{\frac{\mu e^4 Z^2}{2\hbar^2 |E|}} + l + 1, 2l + 2, 2\varkappa r \right), \quad (35.4)$$

причем квадратичная интегрируемость функции $u_l(r)$ имеет место только в том случае, когда F сводится к полиному конечной степени. Это, в свою очередь, осуществляется тогда и только тогда, когда первый аргумент вырожденной гипергеометрической функции есть целое отрицательное число или ноль:

$$-\sqrt{\frac{\mu e^4 Z^2}{2\hbar^2 |E|}} + l + 1 = -n_r, \quad (35.5)$$

где

$$n_r = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (35.6)$$

Отсюда получаем энергетический спектр системы:

$$E_n = -\varepsilon_0 Z^2 / 2n^2, \quad (35.7)$$

где

$$n = l + 1, l + 2, l + 3, \dots \quad (35.8)$$

для выбранного значения l . Величина

$$\varepsilon_0 = \frac{\mu e^4}{\hbar^2} \sim 27,21 \text{ эВ} \quad (35.9)$$

называется атомной единицей энергии.

Из (35.8) следует, что если фиксировать не l , а n , то l может принимать следующие значения:

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1. \quad (35.10)$$

Квантовое число n может принимать только целые положительные значения:

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad (35.11)$$

и согласно (35.7) играет роль главного квантового числа.

Радиальные функции, соответствующие паре квантовых чисел n, l , имеют вид

$$R_{nl}(r) = N_{nl} r^l e^{-\frac{Z}{na}r} F\left(l + 1 - n, 2l + 2; \frac{2Z}{na}r\right), \quad (35.12)$$

где

$$a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \approx 5.29 \times 10^{-9} \text{ см} \quad (35.13)$$

называется атомной единицей длины. Заметим, что вырожденная гипергеометрическая функция в (35.12) сводится к обобщенному полиному Лагерра (см. Дополнение 10):

$$F\left(l + 1 - n, 2l + 2; \frac{2Z}{na}r\right) = \frac{(2l + 1)!}{(n + l)!} L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2Z}{na}r\right), \quad (35.14)$$

а нормировочный множитель N_{nl} определяется из условия нормировки (32.31).

Мы видим, что дискретный энергетический спектр частицы в кулоновском поле (35.7) представляет собой систему уровней, сгущающихся к точке $E = 0$, которая дискретному спектру не принадлежит. Энергия каждого стационарного состояния однозначно определяется главным квантовым числом n и не зависит от орбитального квантового числа l .

При данном значении энергии E_n , т.е. при фиксированном значении главного квантового числа n , орбитальное квантовое

Таблица 1. Низшие стационарные состояния в кулоновском поле

n	l	Символ состояния	$R_{nl}(r)$	N_n
1	0	1s	$\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} 2 \exp(-Zr/a)$	1
2	0	2s	$(Z/2a)^{3/2} (2 - Zr/a) \exp(-Zr/2a)$	4
	1	2p	$(Z/2a)^{3/2} (Zr/\sqrt{3}a) \exp(-Zr/2a)$	
3	0	3s	$(Z/3a)^{3/2} 2 \left(1 - \frac{2}{3} \frac{Zr}{a} + \frac{2}{27} \frac{Z^2 r^2}{a^2}\right) \exp\left(-\frac{Zr}{3a}\right)$	9
	1	3p	$(Z/3a)^{3/2} \frac{8}{9\sqrt{2}} \frac{Zr}{a} \left(1 - \frac{1}{6} \frac{Zr}{a}\right) \exp(-Zr/3a)$	
	2	3d	$(Z/3a)^{3/2} \frac{4}{27\sqrt{10}} \frac{Z^2 r^2}{a^2} \exp(-Zr/3a)$	

число l принимает n различных значений (35.10), каждому из которых соответствует $2l + 1$ линейно независимых функций

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi).$$

Следовательно, помимо вырождения по магнитному квантовому числу m , обязательного для любого сферически-симметричного поля (см. § 32), в кулоновском поле для всех уровней, кроме основного, имеет место дополнительное вырождение по орбитальному квантовому числу l , которое было названо в § 32 «случайным». Нетрудно проверить, что кратность вырождения каждого энергетического уровня есть

$$N_n = n^2. \quad (35.15)$$

В табл. 1 приведены квантовые числа низших стационарных состояний частицы в кулоновском поле и указана кратность вырождения N_n каждого энергетического уровня.

Отметим, что каждому энергетическому уровню, кроме основного, принадлежат состояния как с положительной (l — четное), так и с отрицательной (l — нечетное) четностью.

Рассмотрим линейную комбинацию ψ собственных функций, принадлежащих некоторому энергетическому уровню:

$$\psi = \alpha\psi_{nl} + \beta\psi_{nl'}.$$

Пусть при этом четности чисел l и l' противоположны. Функция ψ является собственной функцией, принадлежащей тому же энергетическому уровню, но она не обладает определенной четностью. Поэтому частица, движущаяся в кулоновском поле с некоторым определенным значением энергии, может находиться не только в состояниях с определенной четностью, но и в таких состояниях, в которых четность не имеет определенного значения (исключением является низший энергетический уровень, которому соответствует только четное состояние). Так, например, в состоянии $\psi = (\psi_{2s} + \psi_{2p})/2^{1/2}$ четность не имеет определенного значения. Эта ситуация аналогична той, которая была рассмотрена в § 32 в связи с вырождением по m в произвольном сферически-симметричном поле.

Укажем средние значения $r^{\pm 1}$ и $r^{\pm 2}$ в произвольном стационарном состоянии (nl) :

$$\bar{r} \equiv \langle nl|r|nl \rangle = \frac{a}{2Z}(3n^2 - l(l+1)), \quad (35.16)$$

$$\bar{r}^2 \equiv \langle nl|r^2|nl \rangle = \frac{a^2 n^2}{2Z^2}(5n^2 + 1 - 3l(l+1)), \quad (35.17)$$

$$\bar{r}^{-1} = \frac{Z/a}{n^2}, \quad (9.35.17a)$$

$$\bar{r}^{-2} = \frac{Z^2/a^2}{n^3(l+1/2)}. \quad (9.35.17b)$$

Эти формулы можно получить с помощью соотношений, приведенных в Дополнении 10.

С помощью (35.16) и (35.17) можно найти дисперсию координаты r в произвольном состоянии (nl) :

$$\langle nl|(r - \bar{r})^2|nl \rangle = \frac{1}{4} \left(\frac{a}{Z} \right)^2 \{n^2(n^2 + 2) - l^2(l+1)^2\}. \quad (35.18)$$

Отсюда видно, что при фиксированном n координата r имеет минимальный разброс, если l имеет максимальное возможное значение $l = n - 1$. Такие кулоновские орбиты называются «круговыми».

В заключение отметим, что волновые функции (35.12), вычисленные при произвольном Z , называются водородоподобными. При $Z = 1$ они описывают стационарные состояния атома водорода. Надо помнить (см. упр. 8.8), что в этом случае в уравнение Шредингера, а следовательно и в соотношения (35.9)

и (35.13), входит не масса электрона, а приведенная масса атома водорода

$$\mu = \frac{m_e m_p}{(m_e + m_p)}. \quad (35.19)$$

Поскольку $m_e \ll m_p$, то возникающая при этом поправка к спектру (35.7) и к волновым функциям (35.12) невелика. Однако иногда ее необходимо учитывать (см. упр. 9.8).

§ 36. Трехмерный изотропный гармонический осциллятор

Найдем стационарные состояния движения частицы с массой μ в поле с потенциальной энергией:

$$V(r) = \frac{1}{2} \mu \omega^2 r^2. \quad (36.1)$$

Ищем решение уравнения (32.26) для радиальной функции $u(r)$ при фиксированном значении l в виде

$$u_l(r) = r^{l+1} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right) W_l(r), \quad (36.2)$$

где

$$r_0 = \left(\frac{\hbar}{\mu\omega}\right)^{1/2}, \quad (36.3)$$

$W_l(r)$ — некоторый полином. Решением соответствующего уравнения для $W_l(r)$ является вырожденная гипергеометрическая функция:

$$W_l(r) = F\left(\frac{1}{2}\left(l + \frac{3}{2} - \frac{E}{\hbar\omega}\right), l + \frac{3}{2}; \left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right), \quad (36.4)$$

причем квадратичная интегрируемость функции $u_l(r)$ имеет место только в том случае, когда F сводится к полиному конечной степени, т. е. тогда и только тогда, когда первый аргумент вырожденной гипергеометрической функции есть целое отрицательное число или нуль:

$$\frac{1}{2}\left(l + \frac{3}{2} - \frac{E}{\hbar\omega}\right) = -n, \quad (36.5)$$

где

$$n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (36.6)$$

Отсюда получаем энергетический спектр трехмерного изотропно-го гармонического осциллятора:

$$E_{\Lambda} = \hbar\omega(\Lambda + 3/2), \quad (36.7)$$

где

$$\Lambda = 2n + l = l, \quad l + 2, \quad l + 4, \quad \dots \quad (36.8)$$

для выбранного значения l .

Из (36.8) следует, что Λ может принимать только целые неотрицательные значения:

$$\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (36.9)$$

и играет роль главного квантового числа.

Для обозначения стационарных состояний трехмерного гармонического изотропного осциллятора принято использовать вместо пары квантовых чисел (Λ, l) символ $(1/2(\Lambda - l) + 1, l)$: $1s, 1p, 2s, 1d$ и т. д. Комбинация квантовых чисел $1/2(\Lambda - l)$ имеет простой смысл: она указывает, в который раз состояние с данным значением l появляется в этой последовательности. При фиксированном Λ орбитальное квантовое число l может принимать следующие значения:

$$l = \begin{cases} 0, 2, 4, \dots, \Lambda - 2, \Lambda, & \text{если } \Lambda \text{ четное;} \\ 1, 3, 5, \dots, \Lambda - 2, \Lambda, & \text{если } \Lambda \text{ нечетное,} \end{cases} \quad (36.10)$$

причем каждому значению l соответствует одно значение n :

$$n = \frac{1}{2}(\Lambda - l) \quad (36.11)$$

и $2l+1$ значений магнитного квантового числа m . Нетрудно проверить, что кратность вырождения каждого энергетического уровня есть

$$N_{\Lambda} = \frac{1}{2}(\Lambda + 1)(\Lambda + 2). \quad (36.12)$$

Радиальные функции имеют вид

$$R_{nl}(r) = N_{nl} r^l e^{-1/2(r/r_0)^2} F\left(-n, l + \frac{3}{2}; \left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right), \quad (36.13)$$

где

$$F\left(-n, l + \frac{3}{2}; \left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right) = \frac{\Gamma(l + 3/2)}{\Gamma(n + l + 3/2)} L_n^{l+1/2}\left(\frac{r^2}{r_0^2}\right), \quad (36.14)$$

Таблица 2. Низшие стационарные состояния трехмерного изотропного гармонического осциллятора.

Λ	n	l	Символ состояния	$R_{nl}(r)$	N_Λ
0	0	0	1s	$\frac{2}{\pi^{1/4} r_0^{3/2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{r^2}{r_0^2}\right)$	1
1	0	1	1p	$\frac{\sqrt{8/3}}{\pi^{1/4} r_0^{3/2}} \frac{r}{r_0} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{r^2}{r_0^2}\right)$	3
2	1	0	2s	$\frac{\sqrt{8/3}}{\pi^{1/4} r_0^{3/2}} \left(\frac{r^2}{r_0^2} - \frac{3}{2}\right) \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{r^2}{r_0^2}\right)$	6
	0	2	1d	$\frac{\sqrt{16/15}}{\pi^{1/4} r_0^{3/2}} \frac{r^2}{r_0^2} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{r^2}{r_0^2}\right)$	

$\Gamma(x)$ — гамма-функция, $L_\beta^\alpha(x)$ — обобщенный полином Лагерра, N_{nl} — нормировочный множитель, определяемый условием нормировки (32.31).

В табл. 2 приведены квантовые числа и радиальные функции $R_{nl}(r)$ низших стационарных состояний осциллятора и указана кратность вырождения N_Λ каждого энергетического уровня.

Итак, мы видим, что энергетический спектр трехмерного гармонического изотропного осциллятора представляет собой эквидистантную систему уровней с расстоянием между ними $\hbar\omega$, причем минимальное значение энергии есть $\frac{3}{2}\hbar\omega$. Все уровни с $\Lambda \geq 2$ имеют «случайное вырождение» по орбитальному квантовому числу l , которое обусловлено спецификой взаимодействия. Отметим, что в отличие от движения в кулоновском поле здесь каждое собственному значению гамильтониана принадлежат только такие собственные функции, которые имеют одинаковую четность (см. (36.10)). Поэтому любое стационарное состояние осциллятора обладает определенной четностью, которая однозначно определяется энергией состояния:

$$P = (-1)^\Lambda. \quad (36.15)$$

Теперь рассмотрим задачу о движении гармонического осциллятора в декартовых координатах. Для этого представим по-

тенциальную энергию (36.1) в виде

$$V(r) = \frac{1}{2}\mu\omega^2(x^2 + y^2 + z^2) \quad (36.16)$$

и заметим, что при этом гамильтониан системы принимает вид

$$\widehat{H} = \widehat{H}_x(x) + \widehat{H}_y(y) + \widehat{H}_z(z), \quad (36.17)$$

где

$$\widehat{H}_i(x_i) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\mu\omega^2}{2} x_i^2, \quad (36.18)$$

$$\{x_i\}_1^3 \equiv \{x, y, z\}.$$

Тогда любое решение стационарного уравнения Шредингера

$$\widehat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

представляется в виде

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z), \quad (36.19)$$

причем каждая функция $\psi_i(x_i)$ удовлетворяет одномерному уравнению

$$\widehat{H}_i(x_i)\psi_i(x_i) = E_i\psi_i(x_i), \quad i = 1, 2, 3, \quad (36.20)$$

а

$$E = E_1 + E_2 + E_3. \quad (36.21)$$

Таким образом, в декартовых координатах наша задача сводится к задаче о линейном гармоническом осцилляторе, которая была рассмотрена в § 11. Используя полученные там результаты, имеем

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = \psi_{n_x}(x)\psi_{n_y}(y)\psi_{n_z}(z), \quad (36.22)$$

где

$$\psi_{n_i}(x_i) = (\sqrt{\pi}2^{n_i}n_i!r_0)^{-1/2}H_{n_i}\left(\frac{x_i}{r_0}\right)e^{-\frac{1}{2}\frac{x_i^2}{r_0^2}},$$

$$r_0 = \sqrt{\hbar/\mu\omega}, \quad (36.23)$$

$$E_{n_i} = \hbar\omega(n_i + 1/2), \quad n_i = 0, 1, 2, 3, \dots;$$

$$E = E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z} = \hbar\omega(3/2 + n_x + n_y + n_z).$$

Таким образом, каждое стационарное состояние однозначно определяется тремя квантовыми числами $|n_x, n_y, n_z\rangle$, а его энергия есть

$$E_\Lambda = \hbar\omega\left(\Lambda + \frac{3}{2}\right), \quad (36.24)$$

где

$$\Lambda = n_x + n_y + n_z. \quad (36.25)$$

Мы видим, что каждому энергетическому уровню E_Λ принадлежит столько линейно независимых состояний N_Λ , сколько существует различных троек чисел n_x, n_y, n_z , удовлетворяющих равенству (36.25). Возможные значения этих чисел для $\Lambda = 0, 1, 2$ представлены в табл. 3.

Таблица 3. Низшие стационарные состояния трехмерного изотропного гармонического осциллятора (декартовы координаты).

Λ	0	1	2
n_x	0	1 0 0	2 0 0 1 1 0
n_y	0	0 1 0	0 2 0 1 0 1
n_z	0	0 0 1	0 0 2 0 1 1
N_Λ	1	3	6

Нетрудно проверить, что при любом Λ кратность вырождения N_Λ совпадает с той, которая дается формулой (36.12). Поскольку четность полинома Эрмита $H_n(\xi)$ есть $(-1)^n$, для четности функции $\psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z)$ (см. (36.22)) получаем

$$P = (-1)^{n_x + n_y + n_z} = (-1)^\Lambda,$$

что совпадает с результатом (36.15), полученным при решении задачи в сферических координатах.

Таким образом, мы нашли два полных ортонормированных набора собственных функций гамильтониана трехмерного гармонического изотропного осциллятора:

$$1) \quad \psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (36.26)$$

где $R_{nl}(r)$ дается формулой (36.13);

$$2) \quad \psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = \psi_{n_x}(x)\psi_{n_y}(y)\psi_{n_z}(z), \quad (36.27)$$

где $\psi_{n_i}(x_i)$ дается формулой (36.23).

Каждое состояние первого набора (36.26) задается значениями трех физических величин: полной энергии, квадрата момента количества движения и его проекции на ось z . Каждое состояние второго набора (36.27) задается значениями трех квантовых чисел: n_x, n_y, n_z . Эти числа определяют энергию состояния (36.24)

и могут рассматриваться как количества квантов колебаний (фононов) с энергией $\hbar\omega$ вдоль осей x , y , z соответственно. Наборы $|nlm\rangle$ и $|n_x n_y n_z\rangle$ дают эквивалентные описания стационарных состояний трехмерного осциллятора, а переход от одного описания к другому осуществляется с помощью унитарного преобразования (см. § 24).

Упражнения к лекции 9

9.1. Найти импульсное распределение трехмерного гармонического осциллятора, находящегося в состояниях $1p$.

9.2. Найти матрицы преобразования волновых функций стационарных состояний трехмерного гармонического осциллятора соответствующих энергетическим уровням с $\Lambda = 1$ и $\Lambda = 2$ и заданных в представлении $|nlm\rangle$, к представлению $|n_x, n_y, n_z\rangle$. Проверить унитарность найденных матриц.

9.3. Показать, что в представлении волновых функций стационарных состояний трехмерного гармонического осциллятора матричные элементы оператора координаты $\hat{\Gamma}$ отличны от нуля только для состояний, соответствующих соседним энергетическим уровням.

9.4. Найти энергетический спектр анизотропного гармонического осциллятора с потенциальной энергией

$$V(r, \theta) = \frac{1}{2}\mu\omega^2 r^2(1 + \beta P_2(\cos \theta)),$$

где $P_2(\cos \theta)$ — полином Лежандра, β — некоторый вещественный параметр.

Нарисовать схему расположения первых десяти энергетических уровней для значений параметра β в интервале $-1 < \beta < 1$. Указать кратности вырождения всех уровней.

9.5. Выразить гамильтониан трехмерного гармонического осциллятора через операторы рождения и уничтожения квантов колебаний вдоль осей x , y , z .

9.6. Найти импульсное распределение электрона, находящегося в основном состоянии атома водорода.

9.7. Вычислить средний электростатический потенциал, создаваемый в пространстве атомом водорода, находящимся в основном состоянии. То же для иона гелия He^+ .

9.8. Вычислить разность потенциалов ионизации атомов водорода и тяжелого водорода.

9.9. Вычислить потенциал ионизации мезоатома водорода, находящегося в основном состоянии (масса μ^- -мезона превышает массу электрона в 207 раз).

9.10. Оценить зависимость вероятности захвата ядром μ^- -мезона, находящегося в основном состоянии мезоатома, от заряда ядра Ze (захват обусловлен реакцией $\mu^- + p = n + \nu$).

9.11. Согласно классической механике при движении частицы с массой μ и зарядом $(-e)$ в кулоновском поле заряда Ze сохраняется следующая векторная величина:

$$\mathbf{A} = -Ze^2 \frac{\mathbf{r}}{r} + \frac{1}{\mu} [\mathbf{p} \times \mathbf{L}],$$

которая называется вектором Рунге–Ленца. Построить квантово-механический оператор, соответствующий этой физической величине, и показать, что он коммутирует с гамильтонианом системы.

9.12. Определить плотность распределения координаты z трехмерного изотропного гармонического осциллятора, находящегося в каждом из состояний $|nlm\rangle$ с $\Lambda = 1$.

9.13. Вычислить матричные элементы $\langle 2p, m | z | 2s \rangle$. Что можно было бы сказать о результате на основании соображений о размерности?

ЛЕКЦИЯ 10

§ 37. Квантование момента количества движения с помощью перестановочных соотношений

В § 32 мы нашли спектры и общие собственные функции операторов \widehat{L}^2 и \widehat{L}_z . При этом использовались явные выражения для этих операторов в координатном представлении и решались соответствующие уравнения на собственные значения в пространстве L_2 . Сейчас мы покажем, что эти же результаты можно получить, исходя только из коммутационных соотношений для операторов проекций момента на оси координат:

$$[\widehat{L}_i, \widehat{L}_k] = i\hbar \sum_{l=1}^3 e_{ikl} \widehat{L}_l. \quad (37.1)$$

Эти перестановочные соотношения легко получить (см. упражнение 1.7), воспользовавшись явным видом операторов. Однако вскоре мы увидим, что физическое содержание соотношений (37.1) значительно богаче тех непосредственных следствий, которые вытекают из явного вида операторов момента.

Введем безразмерные операторы момента:

$$\hat{J}_i \equiv \frac{1}{\hbar} \hat{L}_i, \quad i = 1, 2, 3, \quad (37.2)$$

$$\hat{\mathbf{J}}^2 \equiv \sum_{i=1}^3 \hat{J}_i^2, \quad (37.3)$$

удовлетворяющие перестановочным соотношениям

$$[\hat{J}_i, \hat{J}_k] = i \sum_{l=1}^3 e_{ikl} \hat{J}_l, \quad (37.4)$$

$$[\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_k] = 0. \quad (37.5)$$

С их помощью определим два новых неэрмитовых оператора:

$$\hat{J}_+ \equiv 2^{-1/2} (\hat{J}_x + i\hat{J}_y), \quad (37.6)$$

$$\hat{J}_- \equiv 2^{-1/2} (\hat{J}_x - i\hat{J}_y), \quad (37.7)$$

которые удовлетворяют следующим соотношениям:

$$(\hat{J}_\pm)^+ = \hat{J}_\mp, \quad (37.8)$$

$$\hat{J}_+ \hat{J}_- = \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{J}_z^2 + \hat{J}_z), \quad (37.9)$$

$$\hat{J}_- \hat{J}_+ = \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{J}_z^2 - \hat{J}_z), \quad (37.10)$$

$$[\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_\pm] = 0, \quad (37.11)$$

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_\pm] = \pm \hat{J}_\pm, \quad (37.12)$$

$$[\hat{J}_+, \hat{J}_-] = \hat{J}_z. \quad (37.13)$$

Допустим, что мы нашли полный набор собственных функций коммутирующих операторов $\hat{\mathbf{J}}^2$ и \hat{J}_z . Обозначим его через $\{|J^2, m\rangle\}$. В представлении этих функций имеем

$$\langle J^2, m | \hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{J}_z^2 | J^2, m \rangle = J^2 - m^2. \quad (37.14)$$

С другой стороны,

$$\langle J^2, m | \hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{J}_z^2 | J^2, m \rangle = \langle J^2, m | \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 | J^2, m \rangle \geq 0. \quad (37.15)$$

Следовательно,

$$J^2 - m^2 \geq 0, \quad \text{т.е.} \quad m^2 \leq J^2. \quad (37.16)$$

Таким образом, при фиксированном значении J^2 величина m ограничена сверху и снизу:

$$m_{\min} \leq m \leq m_{\max}. \quad (37.17)$$

Теперь покажем, что $|J^2, m\rangle$ удовлетворяет соотношению

$$\hat{J}_{\pm} |J^2, m\rangle = A |J^2, m \pm 1\rangle, \quad (37.18)$$

где A – константа. Для этого подействуем оператором $[\hat{J}_z, \hat{J}_{\pm}]$ на функцию $|J^2, m\rangle$ и учтем (37.12):

$$(\hat{J}_z \hat{J}_{\pm} - \hat{J}_{\pm} \hat{J}_z) |J^2, m\rangle = \pm \hat{J}_{\pm} |J^2, m\rangle. \quad (37.19)$$

Отсюда получаем

$$\hat{J}_z (\hat{J}_{\pm} |J^2, m\rangle) = (m \pm 1) (\hat{J}_{\pm} |J^2, m\rangle), \quad (37.20)$$

т.е. $\hat{J}_{\pm} |J^2, m\rangle$ есть собственная функция оператора \hat{J}_z , принадлежащая собственному значению $J_z = m \pm 1$. Следовательно, $|J^2, m\rangle$ удовлетворяет соотношению (37.18).

Из (37.18) мы видим, что действие оператора \hat{J}_+ на волновую функцию $|J^2, m\rangle$ приводит к увеличению проекции момента m на единицу, а действие оператора \hat{J}_- приводит к уменьшению m на единицу. Поэтому оператор \hat{J}_+ можно назвать «повышающим», а оператор \hat{J}_- – «понижающим».

Поскольку по определению величин m_{\max} и m_{\min} состояний с $m > m_{\max}$ и $m < m_{\min}$ не существует, имеем

$$\begin{aligned} \hat{J}_+ |J^2, m_{\max}\rangle &= 0, \\ \hat{J}_- |J^2, m_{\min}\rangle &= 0. \end{aligned} \quad (37.21)$$

Отсюда получаем:

$$\hat{J}_- \hat{J}_+ |J^2, m_{\max}\rangle = 0, \quad \hat{J}_+ \hat{J}_- |J^2, m_{\min}\rangle = 0.$$

Используя (37.9) и (37.10), запишем эти равенства в виде

$$\begin{aligned}(\widehat{\mathbf{J}}^2 - \widehat{J}_z^2 - \widehat{J}_z)|J^2, m_{\max}\rangle &= 0, \\(\widehat{\mathbf{J}}^2 - \widehat{J}_z^2 + \widehat{J}_z)|J^2, m_{\min}\rangle &= 0,\end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned}(J^2 - m_{\max}^2 - m_{\max})|J^2, m_{\max}\rangle &= 0, \\(J^2 - m_{\min}^2 + m_{\min})|J^2, m_{\min}\rangle &= 0.\end{aligned}$$

Следовательно,

$$\begin{aligned}J^2 - m_{\max}^2 - m_{\max} &= 0, \\J^2 - m_{\min}^2 + m_{\min} &= 0.\end{aligned}\tag{37.22}$$

Нетрудно проверить, что при естественном условии $m_{\max} \geq m_{\min}$ эти два уравнения относительно m_{\max} и m_{\min} совместимы только в том случае, когда

$$m_{\min} \leq 0, \quad m_{\max} = -m_{\min}.\tag{37.23}$$

Введем обозначение

$$m_{\max} \equiv j.\tag{37.24}$$

Тогда из (37.23) получаем

$$m_{\min} = -j, \quad j \geq 0.\tag{10.37.24a}$$

Из (37.22) следует

$$J^2 = j(j+1).\tag{37.25}$$

Итак, при заданном значении $j \geq 0$ собственное значение оператора квадрата момента определяется формулой (37.25), а проекция момента на ось z может принимать значения из интервала

$$-j \leq m \leq j.\tag{37.26}$$

Какие же значения может принимать j ?

Выше было показано, что если $|J^2, m\rangle$ есть собственная функция операторов $\widehat{\mathbf{J}}^2$ и \widehat{J}_z , принадлежащая собственным значениям $J^2 = j(j+1)$ и $J_z = m$, то функция $\widehat{J}_-|J^2, m\rangle$ есть собственная функция тех же операторов, принадлежащая собственным значениям $J^2 = j(j+1)$ и $J_z = m+1$. Поэтому при заданном значении j проекция момента может принимать только следующие значения:

$$m = j, j-1, j-2, \dots, -j.\tag{37.27}$$

В свою очередь, это возможно только в том случае, если j имеет целое или полуцелое значение:

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, 3, \dots \quad (37.28)$$

При каждом значении j из этой последовательности величина m принимает $(2j + 1)$ значение (37.27). Величина j обычно называется квантовым числом момента количества движения частицы.

Таким образом, исходя из перестановочных соотношений (37.1) для операторов проекций момента на оси координат, мы нашли спектры операторов \hat{J}^2 и \hat{J}_z . Важным свойством спектра оператора квадрата момента является то, что квантовое число j может принимать не только целые, но и полуцелые значения. Целые значения мы уже получили в § 32 при решении задачи на собственные значения для оператора \hat{L}^2 , где использовался явный вид этого оператора. Сейчас мы видим, что при квантовании момента с использованием лишь перестановочных соотношений спектр получается богаче: наряду с целыми имеются и полуцелые значения квантового числа j .

Опыт показывает, что полуцелые значения момента количества движения (в единицах \hbar), так же как и целые, реализуются в природе в виде внутреннего момента частиц — *спина*. Электроны, протоны, нейтроны, гипероны, μ -мезоны и нейтрино имеют спин $s = \frac{1}{2}$; π -мезоны и K -мезоны имеют спин $s = 0$. Здесь и далее мы будем пользоваться символом s для обозначения квантового числа спинового момента:

$$s^2 = s(s + 1). \quad (37.29)$$

Для квантового числа орбитального момента принято обозначение l . Итак, если l может принимать только целые, то s — как целые, так и полуцелые значения.

§ 38. Матрицы операторов момента количества движения

Возьмем совокупность $2j + 1$ векторов состояний $|jm\rangle$, где m пробегает, в зависимости от j , либо все целые, либо все полуцелые значения от j до $-j$. Здесь квантовое число j может обозначать либо орбитальный момент частицы, либо ее спин, либо, как

мы увидим, в § 41, ее полный момент количества движения, образующийся при сложении орбитального момента и спина. Векторы $|jm\rangle$ были введены в § 37 как собственные векторы операторов квадрата момента и его проекции на ось z :

$$\begin{aligned}\widehat{J}^2|jm\rangle &= j(j+1)|jm\rangle, \\ \widehat{J}_z|jm\rangle &= m|jm\rangle.\end{aligned}\quad (38.1)$$

Найдем матрицы различных операторов, построенных из операторов \widehat{J}_x , \widehat{J}_y , \widehat{J}_z , выбрав векторы $|jm\rangle$ в качестве базиса. С задачей такого типа мы уже имели дело в лекции 8 (упр. 8.6). Чтобы решить ее, удобнее всего было задать операторы проекций орбитального момента частицы в сферических координатах и в соответствии с этим выбрать определенное представление базисных векторов, а именно: $\langle\theta, \varphi|lm\rangle = Y_{lm}(\theta, \varphi)$. Конечно, наш результат не изменился бы, если бы мы взяли и операторы, и базисные векторы в других, скажем в декартовых, координатах. Подчеркнем, что независимо от того, возьмем ли мы сферические или декартовы координаты, в любом случае мы должны воспользоваться конкретным представлением базисных векторов $|lm\rangle$ и рассматриваемых операторов, после чего дело сводится к вычислению интегралов.

Представим теперь, что нам надо решить задачу типа (упр. 8.6), но не для операторов орбитального момента, а для оператора спина. Например, как выглядит матрица оператора \widehat{s}_x^2 в представлении собственных функций операторов \widehat{s}^2 и \widehat{s}_z ? Пытаясь решить эту задачу по тому же рецепту, что был изложен выше, мы должны были бы первым делом задать явный вид или, другими словами, конкретное представление векторов $|sm_s\rangle$, являющихся собственными векторами операторов \widehat{s}^2 и \widehat{s}_z . Как это сделать? От какой переменной зависит спиновая волновая функция $|sm_s\rangle$? Каковы возможные значения этой переменной?

Аппарат, разработанный в предыдущем параграфе, позволяет решить поставленную задачу в обход этих вопросов. Начнем с вычисления матричных элементов операторов \widehat{J}_+ и \widehat{J}_- .

Для этого вычислим среднее от оператора $\widehat{J}_+\widehat{J}_-$ в состоянии $|jm\rangle$, определенном соотношением (38.1). Согласно (37.9), имеем

$$\langle jm|\widehat{J}_+\widehat{J}_-|jm\rangle = \frac{1}{2}\{j(j+1) - m^2 - m\}.\quad (38.2)$$

С другой стороны,

$$\langle jm|\widehat{J}_+\widehat{J}_-|jm\rangle = \sum_{j'm'} \langle jm|\widehat{J}_+|j'm'\rangle \langle j'm'|\widehat{J}_-|jm\rangle.\quad (38.3)$$

Согласно (37.18) матричные элементы операторов \hat{J}_+ и \hat{J}_- диагональны по j , поэтому j' в (38.3) принимает единственное значение $j' = j$. Число m' тоже принимает единственное значение $m' = m - 1$. Таким образом,

$$\begin{aligned} \langle jm|\hat{J}_+\hat{J}_-|jm\rangle &= \langle jm|\hat{J}_+|j, m-1\rangle\langle j, m-1|\hat{J}_-|jm\rangle = \\ &= |\langle jm|\hat{J}_+|j, m-1\rangle|^2. \end{aligned} \quad (38.4)$$

Из (38.2) и (38.4) получаем

$$\langle jm|\hat{J}_+|j, m-1\rangle = e^{i\delta} \sqrt{\frac{(j+m)(j-m+1)}{2}}. \quad (38.5)$$

Воспользуемся свободой в выборе фазовых множителей волновых функций $|jm\rangle$ и положим $\delta = 0$. Тогда получим

$$\langle jm|\hat{J}_+|j, m-1\rangle = \langle j, m-1|\hat{J}_-|jm\rangle = \sqrt{\frac{(j+m)(j-m+1)}{2}}. \quad (38.6)$$

Все другие матричные элементы операторов \hat{J}_+ и \hat{J}_- равны нулю.

Далее найдем матричные элементы операторов \hat{J}_x и \hat{J}_y . Из (37.6) и (37.7) имеем

$$\hat{J}_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{J}_+ + \hat{J}_-), \quad \hat{J}_y = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{J}_- - \hat{J}_+). \quad (38.7)$$

Из (38.6) следует, что нетривиальные матричные элементы этих операторов имеют вид

$$\langle jm|\hat{J}_x|j, m \mp 1\rangle = \frac{1}{2}\sqrt{(j \pm m)(j \mp m + 1)}, \quad (38.8)$$

$$\langle jm|\hat{J}_y|j, m \mp 1\rangle = \mp \frac{i}{2}\sqrt{(j \pm m)(j \mp m + 1)}. \quad (38.9)$$

Матрицы операторов \hat{J}_z и $\hat{\mathbf{J}}^2$ в представлении $|jm\rangle$, очевидно, диагональны:

$$\langle jm|\hat{J}_z|jm'\rangle = m\delta_{mm'}, \quad (38.10)$$

$$\langle jm|\hat{\mathbf{J}}^2|jm'\rangle = j(j+1)\delta_{mm'}. \quad (38.11)$$

Итак, мы получили формулы для вычисления диагональных по j матричных элементов операторов \hat{J}_+ , \hat{J}_- , \hat{J}_x и др. Легко показать, что недиагональные по j матричные элементы всех этих операторов равны нулю.

Матрица каждого из операторов \hat{J}_+ , \hat{J}_- и т. п. при фиксированном j имеет размерность $(2j + 1) \times (2j + 1)$.

Построим, например, эти матрицы для $j = 1$. В этом случае имеем

$$m = +1, 0, -1.$$

Нумеруя строки и столбцы матриц в указанной последовательности, получаем матрицы размерностью 3×3 :

$$\begin{aligned} \hat{J}_+ &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, & \hat{J}_- &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \\ \hat{J}_x &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, & \hat{J}_y &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}, & (38.12) \\ \hat{J}_z &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, & \hat{\mathbf{J}}^2 &= \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Базисом для представления операторов (38.12) послужили три вектора $|jm\rangle$: $|1; 1\rangle$, $|1; 0\rangle$ и $|1; -1\rangle$. Каждый из этих векторов тоже удобно представить в виде матрицы (столбца) в том же представлении:

$$|1\ 1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |1\ 0\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |1, -1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (38.13)$$

Соответственно для бра-векторов $\langle jm|$ получаем

$$\langle 1\ 1| = (1\ 0\ 0), \quad \langle 1\ 0| = (0\ 1\ 0), \quad \langle 1, -1| = (0\ 0\ 1). \quad (38.14)$$

Рассмотрим примеры использования матриц (38.12) в простейших расчетах.

Пример 1: разложить вектор $\hat{J}_x \hat{J}_y |1\ 1\rangle$ по базису (38.13).

Решение:

$$\begin{aligned}\hat{J}_x \hat{J}_y |1\ 1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} i/2 \\ 0 \\ i/2 \end{pmatrix} = \frac{i}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \frac{i}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.\end{aligned}$$

Итак,

$$\hat{J}_x \hat{J}_y |1\ 1\rangle = \frac{i}{2} |1\ 1\rangle + \frac{i}{2} |1, -1\rangle.$$

Пример 2: найти среднее значение величины \hat{J}_x^2 в состоянии $|1\ 0\rangle$. Решение:

$$\begin{aligned}\langle 1\ 0 | \hat{J}_x^2 |1\ 0\rangle &= (0\ 1\ 0) \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \\ &= (0\ 1\ 0) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & 1 & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 1.\end{aligned}$$

§ 39. Спиновая волновая функция частицы

Волновая функция произвольного состояния бесспиновой частицы является, как мы знаем, функцией трех переменных. В координатном представлении это компоненты радиус-вектора частицы $\mathbf{r} = \{x, y, z\}$, или $\mathbf{r} = \{r, \theta, \varphi\}$, в импульсном — компоненты импульса $\mathbf{p} = \{p_x, p_y, p_z\}$ и т. п. Возьмем теперь частицу со спином s . В нерелятивистской квантовой теории величина спина s является вполне определенной характеристикой, присущей каждой частице. Это значит, что оператор квадрата внутреннего момента частицы $\hat{\mathbf{s}}^2$ при всех обстоятельствах коммутирует с полным гамильтонианом системы, в которую входит частица (в том числе с гамильтонианом свободной частицы), а также с операторами всех динамических переменных, характеризующих движение частицы как целого. Иными словами, спиновые операторы действуют в совсем другом пространстве, нежели пространство переменных $\{x, y, z\}$ или эквивалентных им переменных, характеризующих поступательное движение частицы.

Пространство спиновой переменной частицы одномерно. В общем случае будем обозначать эту переменную символом σ . Спиновую волновую функцию частицы будем записывать в виде $\chi(\sigma)$ или $\chi_s(\sigma)$; когда понадобится, будем также снабжать символ $\chi_s(\sigma)$ дополнительными индексами, характеризующими спиновое состояние частицы. Частица со спином s может, например, находиться в одном из $2s + 1$ состояний, где определена проекция спина на ось z ; согласно правилам § 38 мы обозначим их $|sm_s\rangle$, где $m_s = s, s - 1, \dots, -s$. Соответствующую спиновую волновую функцию будем записывать в виде

$$\chi_{sm_s}(\sigma) \equiv \langle \sigma | sm_s \rangle. \quad (39.1)$$

Сравним (39.1) с соответствующей записью пространственной волновой функции частицы (например, для частицы, движущейся по определенной «квантовой орбите» в сферически-симметричном поле):

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}) \equiv \langle \mathbf{r} | nlm \rangle. \quad (39.2)$$

Таким образом, в соответствии с терминами, которые мы ввели в § 23, можно сказать, что в выражении (39.1) символ sm_s является индексом состояния, а символ σ — индексом представления.

Переменная σ — это дискретная переменная. При фиксированном s она принимает $2s + 1$ различных значений. Можно, например, взять в качестве σ значение проекции спина на ось z :

$$\sigma = s_z = s, s - 1, \dots, -s. \quad (39.3)$$

При таком выборе спиновой переменной значения волновой функции (39.1) в точках (39.3) вычисляются по простой формуле:

$$\langle \sigma | sm_s \rangle = \delta_{\sigma m_s}. \quad (39.4)$$

Если расположить все $2s + 1$ значений (39.4), отвечающих каждому m_s , в определенном порядке (скажем, в порядке следования от $s_z = +s$ до $s_z = -s$), то мы получим $2s + 1$ столбцов по $(2s + 1)$ элемента в каждом. Каждый из таких столбцов — это вектор состояния $|sm_s\rangle$ в представлении $\sigma = s_z$:

$$|s, m_s = s\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |s, m_s = s - 1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \text{ и т. д.} \quad (39.5)$$

Частным случаем такого представления является запись векторов состояний (38.13) при $s = 1$.

Подчеркнем, что запись векторов состояний $|sm_s\rangle$ в виде столбцов (39.5) отнюдь не универсальна, а связана с выбором определенного представления (39.3). Так, например, один и тот же вектор $|1\ 1\rangle$ (описывающий состояние со спином, равным единице, и его проекцией на ось z , тоже равной единице) в представлении (39.3) записывается согласно (39.4)

$$|1\ 1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (39.6)$$

а в другом представлении, где $\sigma = s_y$,

$$|1\ 1\rangle = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (39.7)$$

(см. упр. 10.10).

Спиновые волновые функции называются *спинорами*. Мы будем выбирать их ортонормированными согласно условию (2.16):

$$\langle \chi_{sm_s} | \chi_{sm'_s} \rangle = \sum_{\sigma} \chi_{sm_s}^*(\sigma) \chi_{sm'_s}(\sigma) = \delta_{m_s m'_s}. \quad (39.8)$$

Большое значение имеет также условие полноты

$$\sum_{m_s} \chi_{sm_s}(\sigma) \chi_{sm_s}^*(\sigma') = \delta_{\sigma\sigma'}, \quad (39.9)$$

которое можно также записать в виде

$$\sum_{m_s} |\chi_{sm_s}\rangle \langle \chi_{sm_s}| = \hat{I}. \quad (39.10)$$

Итак, полная волновая функция частицы со спином зависит от четырех переменных, например:

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}, \sigma) \equiv \langle \mathbf{r}, \sigma | \Psi \rangle. \quad (39.11)$$

Условие нормировки (1.3) имеет вид

$$\sum_{\sigma} \int |\Psi(\mathbf{r}, \delta)|^2 d^3\mathbf{r} = 1. \quad (39.12)$$

Пусть $\Psi(\mathbf{r}, \delta)$ — волновая функция какого-то состояния частицы со спином s . В каждой точке \mathbf{r} ее можно разложить по полному набору спиноров (39.5):

$$\Psi(\mathbf{r}, \delta) = \sum_{m_s=-s}^s \psi_{m_s}(\mathbf{r}) \chi_{sm_s}(\sigma). \quad (39.13)$$

О каждой из $(2s+1)$ функций $\psi_{m_s}(\mathbf{r})$ в разложении (39.13) можно сказать, что она описывает движение частицы в состоянии, где проекция ее спина на ось z равна m_s . Выражение

$$\rho_{m_s}(\mathbf{r}) = |\psi_{m_s}(\mathbf{r})|^2 \quad (39.14)$$

есть плотность распределения координаты частицы в этом состоянии, а сумма

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{m_s} \rho_{m_s}(\mathbf{r}) \quad (39.15)$$

— плотность распределения координаты в состоянии с полной волновой функцией (39.13) безотносительно к ориентации спина. С другой стороны, величина

$$p_{m_s}(\mathbf{r}) = \frac{\rho_{m_s}(\mathbf{r})}{\sum_{m_s} \rho_{m_s}(\mathbf{r})} = \frac{\rho_{m_s}(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \quad (39.16)$$

есть относительная вероятность того, что в точке \mathbf{r} проекция спина частицы на ось z равна m_s (заметим, что одновременное измерение положения и проекции спина возможно ввиду коммутативности соответствующих операторов). Наконец, интеграл

$$\int \rho_{m_s}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \equiv W_{m_s} \quad (39.17)$$

есть вероятность того, что в состоянии, описываемом полной волновой функцией (39.13), проекция спина частицы на ось z равна m_s безотносительно к положению частицы в пространстве. Из условия ортонормированности спиноров (39.8) и соотношения (39.12) следует:

$$\sum_{m_s} \int |\psi_{m_s}(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r} = \int \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \sum_{m_s} W_{m_s} = 1. \quad (39.18)$$

Выше мы рассмотрели волновую функцию частицы со спином в координатном представлении. Переход к импульсному представлению осуществляется по общим правилам:

$$\Psi(\mathbf{r}, \sigma) = \langle \mathbf{r}, \sigma | \Psi \rangle = \int \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p}, \sigma | \Psi \rangle d^3 \mathbf{p}; \quad (39.19)$$

каждый из $(2s + 1)$ элементов спинора $\Psi(\mathbf{p}, \sigma)$ выражается через соответствующий элемент спинора $\Psi(\mathbf{r}, \sigma)$ с помощью унитарного преобразования $\langle \mathbf{p} | \mathbf{r} \rangle$:

$$\psi_{m_s}(\mathbf{p}) = \int \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \mathbf{r}} \psi_{m_s}(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}. \quad (39.20)$$

Рассмотрим, как в общем случае вычисляются матричные элементы операторов, действующих на пространственные и на спиновую переменные волновой функции частицы со спином. Пусть \hat{F} — такой оператор, а $\Psi^{(A)}(\mathbf{r}, \sigma)$ и $\Psi^{(B)}(\mathbf{r}, \sigma)$ — две волновые функции (которые мы взяли для определенности в координатном представлении). В общем случае оператор \hat{F} недиагонален по σ :

$$\hat{F}\Psi(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{\sigma'} \hat{F}(\sigma, \sigma') \Psi(\mathbf{r}, \sigma'), \quad (39.21)$$

здесь $\hat{F}(\sigma, \sigma')$ — оператор, действующий на переменную \mathbf{r} . Таким образом, матричный элемент $\langle \Psi^{(A)} | \hat{F} | \Psi^{(B)} \rangle$ вычисляется по правилу

$$\langle \Psi^{(A)} | \hat{F} | \Psi^{(B)} \rangle = \sum_{\sigma \sigma'} \int \Psi^{(A)*}(\mathbf{r}, \sigma) \hat{F}(\sigma, \sigma') \Psi^{(B)}(\mathbf{r}, \sigma') d^3 \mathbf{r}. \quad (39.22)$$

Представим волновые функции $\Psi^{(A)}$ и $\Psi^{(B)}$ в виде (39.13), т. е. разложим их по спинорам $\chi_{sm_s}(\sigma)$, описывающим состояния с определенным значением проекции спина на ось z :

$$\Psi^{(A)}(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{m_s} \psi_{m_s}^{(A)}(\mathbf{r}) \chi_{sm_s}(\sigma), \quad (39.23)$$

$$\Psi^{(B)}(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{m'_s} \psi_{m'_s}^{(A)}(\mathbf{r}) \chi_{sm'_s}(\sigma). \quad (39.24)$$

Тогда для (39.22) получаем

$$\begin{aligned} & \langle \Psi^{(A)*} | whF | \Psi^{(B)} \rangle = \\ & = \sum_{m_s m'_s} \int \psi_{m_s}^{(A)*}(\mathbf{r}) \left\{ \sum_{\sigma \sigma'} \chi_{sm_s}^*(\sigma) \widehat{F}(\sigma, \sigma') \chi_{sm'_s}(\sigma') \right\} \psi_{m'_s}^{(B)*}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (39.25)$$

В фигурных скобках стоят, как мы видим, матричные элементы оператора \widehat{F} в обкладках спиновых состояний с определенными значениями проекции спина на ось z :

$$\langle m_s | \widehat{F} | m'_s \rangle \equiv \sum_{\sigma \sigma'} \chi_{sm_s}^*(\sigma) \widehat{F}(\sigma, \sigma') \chi_{sm'_s}(\sigma'). \quad (39.26)$$

В общем случае матричные элементы (39.26) — это операторы в координатном пространстве, но в простейших частных случаях, когда \widehat{F} представляет собой комбинацию операторов проекций спина, $\langle m_s | \widehat{F} | m'_s \rangle$ — это числовая матрица.

Представим совокупность $(2s+1)$ функций $\psi_{m_s}(\mathbf{r})$, входящих в (39.24) или (39.23), в виде спинора

$$|\Psi\rangle = \begin{pmatrix} \psi_{m_s=s}(\mathbf{r}) \\ \psi_{m_s=s-1}(\mathbf{r}) \\ \dots \\ \psi_{m_s=-s}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}. \quad (39.27)$$

Спряженный ему спинор запишется в виде строки

$$|\Psi\rangle^+ = \langle \Psi | = (\psi_{m_s=s}^*(\mathbf{r}), \psi_{m_s=s-1}^*(\mathbf{r}), \dots, \psi_{m_s=-s}^*(\mathbf{r})). \quad (39.28)$$

Тогда видно, что матричный элемент (39.25) можно вычислять по обычным правилам перемножения матриц («строка на столбец»).

$$\langle \Psi^{(A)} | \widehat{F} | \Psi^{(B)} \rangle = \sum_{m_s m'_s} \int \langle \Psi^{(A)} | m_s \rangle \langle m_s | \widehat{F} | m'_s \rangle \langle m'_s | \Psi^{(B)} \rangle d^3\mathbf{r}, \quad (39.29)$$

где $\langle \Psi^{(A)} | m_s \rangle$ — строка функций $\psi_{m_s}^{(A)*}(\mathbf{r})$, а $\langle m'_s | \Psi^{(B)} \rangle$ — столбец функций $\psi_{m'_s}^{(A)*}(\mathbf{r})$.

При выводе правила (39.29) нам нигде не потребовалось выбирать спиновую переменную σ в явном виде. Разумеется, результат не зависит от выбора представления. В дальнейшем, если только не будет сделано специальных оговорок, мы будем и спиноры, и матрицы спиновых операторов записывать в представлении $|sm_s\rangle$, где m_s — проекция спина на ось z , так, как это было сделано в § 38.

§ 40. Спин $\frac{1}{2}$

Этот случай мы разберем подробнее.

При $s = \frac{1}{2}$ проекция спина на выделенное направление принимает два значения: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$. Спиновые волновые функции представляют собой двухкомпонентные спиноры, а спиновые операторы — матрицы размерности 2×2 . Вычислим эти матрицы в представлении $|sm_s\rangle$, где m_s — проекция спина на ось z , пользуясь общими формулами из § 38:

$$\begin{aligned}\hat{s}_x &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, & \hat{s}_y &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, & \hat{s}_z &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \\ \hat{s}^2 &= \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (40.1)$$

(здесь строки и столбцы идут в следующем порядке: $m_s = +\frac{1}{2}$, $m_s = -\frac{1}{2}$). Базисные векторы этого представления $\chi_{1/2m_s} \equiv |\frac{1}{2}, m_s\rangle$ имеют вид:

$$\chi_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \equiv |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} \equiv |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (40.2)$$

Операторы проекций спина удобно выразить через соответствующие три матрицы $\hat{\sigma}_x$, $\hat{\sigma}_y$, $\hat{\sigma}_z$ (матрицы Паули):

$$\hat{s}_i = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_i, \quad i = x, y, z, \quad (40.3)$$

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (40.4)$$

которые обладают следующими свойствами:

а) все матрицы Паули эрмитовы:

$$\hat{\sigma}_i = \hat{\sigma}_i^+; \quad (40.5)$$

б) все матрицы Паули унитарны:

$$\hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_x^+ = \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_y^+ = \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_z^+ = \hat{I}; \quad (40.6)$$

вместе с (40.5) это дает также

$$\hat{\sigma}_x^2 = \hat{\sigma}_y^2 = \hat{\sigma}_z^2 = \hat{I}; \quad (40.7)$$

в) различные матрицы Паули антикоммутируют между собой:

$$\hat{\sigma}_i \hat{\sigma}_j = -\hat{\sigma}_j \hat{\sigma}_i, \quad i \neq j; \quad (40.8)$$

г) произведение двух матриц Паули дает третью:

$$\hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y = i\hat{\sigma}_z, \quad \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z = i\hat{\sigma}_x, \quad \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_x = i\hat{\sigma}_y. \quad (40.9)$$

Все эти соотношения легко проверяются непосредственно, используя вид матриц (40.4).

Соотношения (40.7) и (40.9) можно объединить в одно общее соотношение:

$$\hat{\sigma}_i \hat{\sigma}_j = \hat{I} \delta_{ij} + i \sum_k e_{ijk} \hat{\sigma}_k. \quad (40.10)$$

Отсюда легко также получить общую формулу для коммутатора двух матриц Паули:

$$[\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j] = 2i \sum_k e_{ijk} \hat{\sigma}_k. \quad (40.11)$$

Помимо матриц (40.4) часто используются (например, в теории элементарных частиц в качестве оператора изоспина нуклона) еще две:

$$\hat{\sigma}_+ = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (40.12)$$

Непосредственной проверкой легко убедиться, что они имеют смысл проектирующих операторов на состояния $|1/2, 1/2\rangle$ и $|1/2, -1/2\rangle$ соответственно:

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_+ |1/2, 1/2\rangle &= |1/2, 1/2\rangle, & \hat{\sigma}_+ |1/2, -1/2\rangle &= 0, \\ \hat{\sigma}_- |1/2, 1/2\rangle &= 0, & \hat{\sigma}_- |1/2, -1/2\rangle &= |1/2, -1/2\rangle. \end{aligned} \quad (40.13)$$

Пусть $\chi(\sigma)$ — спиновая волновая функция произвольного состояния частицы со спином $\frac{1}{2}$. Используя волновые функции $\chi_{\frac{1}{2}m_s}$ в качестве базиса, разложим $\chi(\sigma)$ по этому базису:

$$\chi(\sigma) = a\chi_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}(\sigma) + b\chi_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}(\sigma). \quad (40.14)$$

В представлении, где $\sigma = s_z$, имеем

$$\chi = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + b \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}. \quad (40.15)$$

Коэффициенты a и b должны удовлетворять условию нормировки:

$$|a|^2 + |b|^2 = 1, \quad (40.16)$$

а поэтому их всегда можно представить в виде

$$a = e^{i\alpha} \cos \delta, \quad b = e^{i\beta} \sin \delta, \quad (40.17)$$

где α, β, δ — вещественные параметры, принимающие значения из интервалов $0 \leq \alpha \leq 2\pi$, $0 \leq \beta \leq 2\pi$, $0 \leq \delta \leq \pi/2$. Тогда спиновая функция (40.15) принимает вид

$$\chi = \begin{pmatrix} e^{i\alpha} \cos \delta \\ e^{i\beta} \sin \delta \end{pmatrix}. \quad (40.18)$$

Выясним физические свойства состояния, описываемого волновой функцией (40.18). Для этого вычислим сначала средние значения проекций спина на оси x, y, z . Используя (40.3) и (40.4), получаем

$$\bar{s}_x = \langle \chi | \hat{s}_x | \chi \rangle = \left(\frac{\hbar}{2} \right) \sin 2\delta \cos(\alpha - \beta), \quad (40.19)$$

$$\bar{s}_y = \langle \chi | \hat{s}_y | \chi \rangle = \left(\frac{\hbar}{2} \right) \sin 2\delta \sin(\alpha - \beta), \quad (40.20)$$

$$\bar{s}_z = \langle \chi | \hat{s}_z | \chi \rangle = \left(\frac{\hbar}{2} \right) \cos 2\delta. \quad (40.21)$$

Отсюда видно, например, что при $\delta = 0$ или $\delta = \pi/2$ среднее значение проекции спина на ось z достигает максимального значения $+\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$, при этом средние значения \bar{s}_x и \bar{s}_y равны нулю. При $\delta = \pi/4$ среднее значение вектора спина лежит в плоскости xy , а соотношение средних значений \bar{s}_x и \bar{s}_y определяется фазой $\alpha - \beta$ и т. д.

Сейчас мы покажем, что при любых α, β и δ существует такое направление, проекция спина на которое имеет максимальное значение $+\frac{1}{2}$.

Зададим произвольное направление в пространстве единичным вектором \mathbf{n} :

$$\mathbf{n} = \{n_x, n_y, n_z\} = \{\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta\}. \quad (40.22)$$

Оператор проекции спина на это направление есть

$$\hat{s}_n \equiv (\hat{\mathbf{s}}\mathbf{n}) = \hat{s}_x n_x + \hat{s}_y n_y + \hat{s}_z n_z. \quad (40.23)$$

Подставляя сюда (40.4), получаем

$$\hat{s}_n = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta e^{-i\varphi} \\ \cos \theta e^{i\varphi} & -\cos \theta \end{pmatrix}. \quad (40.24)$$

Пусть $|s_n = \frac{1}{2}\rangle$ — собственный вектор оператора (40.24), т. е.

$$\hat{s}_n |s_n = 1/2\rangle = 1/2 |s_n = 1/2\rangle. \quad (40.25)$$

Нетрудно проверить прямой подстановкой в (40.25), что $|s_n = 1/2\rangle$ имеет вид:

$$|s_n = \frac{1}{2}\rangle = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ \sin \frac{\theta}{2} e^{i\varphi} \end{pmatrix}. \quad (40.26)$$

Сравним (40.26) с (40.18). Для этого слепка преобразуем (40.18), выделив фазовый множитель, несущественный при сравнении двух выражений для волновой функции:

$$\begin{pmatrix} e^{i\alpha} \cos \delta \\ e^{i\beta} \sin \delta \end{pmatrix} = e^{i\alpha} \begin{pmatrix} \cos \delta \\ \sin \delta e^{i(\beta-\alpha)} \end{pmatrix}. \quad (40.27)$$

Сравнение показывает, что для произвольного состояния (40.18) частицы со спином $\frac{1}{2}$, характеризуемого тремя параметрами α , β и δ , существует единственное направление \mathbf{n} , проекция спина на которое равна $\frac{1}{2}$. Соответствующие значения углов θ и φ выражаются через α , β , δ по формулам

$$\theta = 2\delta, \quad \varphi = \beta - \alpha. \quad (40.28)$$

С помощью (40.28) легко найти волновые функции состояний с определенными значениями проекции спина на любые направления. В частности, отсюда получаем

$$|s_x = \frac{1}{2}\rangle = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (40.29)$$

$$|s_y = \frac{1}{2}\rangle = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \\ i/\sqrt{2} \end{pmatrix} \quad (40.30)$$

и, конечно,

$$|s_z = \frac{1}{2}\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (40.31)$$

Заметим, что векторы (40.29)–(40.31) неортогональны друг другу. Напомним также, что мы выбрали представление $|sm_s\rangle$, где m_s — проекция спина на ось z ; в другом представлении явный вид спиноров (40.29)–(40.31), разумеется, изменится.

Совершенно условно принято говорить, что в состояниях (40.29)–(40.31) спин частицы направлен по оси x , y или z соответственно, равно как и в общем случае (40.18) спин направлен по вектору \mathbf{n} , ориентированному в пространстве согласно (40.28). Условность этого выражения связана с тем, что в квантовой механике невозможно одновременно указать определенные значения всех трех проекций момента количества движения на оси x , y , z , поскольку соответствующие операторы \hat{J}_x , \hat{J}_y , \hat{J}_z (в частности, спиновые операторы \hat{s}_x , \hat{s}_y и \hat{s}_z) не коммутируют между собой. А это значит, что никогда невозможно указать и определенное направление вектора момента. Пусть, например, частица находится в состоянии (40.29). В соответствии с принятым условием мы скажем: спин частицы направлен по оси x . Однако легко убедиться, что хотя средние значения проекций спина на перпендикулярные направления в этом состоянии равны нулю:

$$\begin{aligned} \bar{s}_y &= \frac{\hbar}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} = 0, \\ \bar{s}_z &= 0, \end{aligned} \quad (40.32)$$

соответствующие дисперсии не равны нулю:

$$\overline{(\hat{s}_y - \bar{s}_y)^2} = \frac{\hbar^2}{4}, \quad \overline{(\hat{s}_z - \bar{s}_z)^2} = \frac{\hbar^2}{4}. \quad (40.33)$$

Таким образом, выражение «спин частицы направлен по оси x » применительно к состоянию (40.29), действительно, условно.

Мы рассмотрели случай $s = \frac{1}{2}$. Если спин частицы больше половины, то в этом случае общее выражение спиновой волновой функции не соответствует состоянию с определенным значением проекции спина на какое-либо направление (см. упр. 10.11). Таким образом, если $s \geq 1$, то, не накладывая особых ограничений на вид волновой функции, нельзя сказать о направлении спина частицы даже в том узком смысле, как это принято для частиц со спином $s = \frac{1}{2}$.

Упражнения к лекции 10

10.1. Написать матрицы операторов \hat{J}^2 , \hat{J}_x , \hat{J}_y , \hat{J}_z , \hat{J}_+ , \hat{J}_- для случая $j = \frac{3}{2}$.

10.2. Найти среднее значение проекции момента на направление \mathbf{n} в состоянии $|jm\rangle$, где m есть проекция момента на ось z .

10.3. Найти средние значения величин J_x^2 , J_y^2 в следующих состояниях:

а) $j = \frac{1}{2}$, $m = \frac{1}{2}$; б) $j = 1$, $m = 0$; в) $j = 1$, $m = -1$; г) $j = \frac{3}{2}$, $m = \frac{3}{2}$.

10.4. Найти дисперсии величин J_x и J_y в состояниях:

а) $j = 1$, $m = 0$; б) $j = 1$, $m = 1$; в) $j = \frac{1}{2}$, $m = \frac{1}{2}$.

10.5. Доказать соотношения:

а) $(\hat{\sigma}\mathbf{a})^2 = a^2\hat{I}$,

б) $(\hat{\sigma}\mathbf{a})(\hat{\sigma}\mathbf{b}) = (\mathbf{ab})\hat{I} + i([\mathbf{a} \times \mathbf{b}]\hat{\sigma})$,

в) $\text{Sp}(\hat{\sigma}(\hat{\sigma}\mathbf{a})(\hat{\sigma}\mathbf{b})) = 2i[\mathbf{a} \times \mathbf{b}]$,

где \mathbf{a} , \mathbf{b} — произвольные трехмерные векторы; \hat{I} — единичный оператор; $\hat{\sigma} = \{\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z\}$ — векторный оператор Паули, компонентами которого являются матрицы Паули (40.4); $\text{Sp} \hat{A}$ — след матрицы \hat{A} .

10.6. Упростить коммутатор $[\hat{\sigma}\mathbf{a})(\hat{\sigma}\mathbf{b})]$.

10.7. Доказать соотношение

$$e^{i\alpha\hat{\sigma}_y} = \hat{I} \cos \alpha + i\hat{\sigma}_y \sin \alpha,$$

где $\hat{\sigma}_y$ — матрица Паули, α — произвольный вещественный параметр.

10.8. Доказать соотношения

$$e^{i\alpha(\mathbf{n}\hat{\sigma})} = \hat{I} \cos \alpha + i(\mathbf{n}\hat{\sigma}) \sin \alpha,$$

$$e^{\alpha(\mathbf{n}\hat{\sigma})} = \hat{I} \operatorname{ch} a + (\mathbf{n}\hat{\sigma}) \operatorname{sh} a,$$

где \mathbf{n} — произвольный единичный вектор; α , a — вещественные параметры.

10.9. Показать, что любую матрицу второго порядка можно разложить по четырем линейно независимым матрицам: \hat{I} (единичная матрица), $\hat{\sigma}_x$, $\hat{\sigma}_y$ и $\hat{\sigma}_z$.

10.10. Доказать соотношение (39.7).

10.11. Частица со спином $s = 1$ находится в состоянии $\chi = 2^{-1/2}(|1, 1\rangle + |1, -1\rangle)$. Существует ли направление, проекция спина на которое в данном состоянии имеет определенное значение? То же, если частица находится в состоянии $\chi = 3^{-1/2}(|1, 1\rangle + |1, 0\rangle + |1, -1\rangle)$.

10.12. Частица имеет спин $s = \frac{1}{2}$. Убедиться в том, что оператор

$$\hat{R}(\mathbf{n}, \alpha) = \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\alpha(\mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{s}})\right\},$$

где \mathbf{n} — произвольный единичный вектор, α — вещественный параметр, есть оператор поворота на угол α вокруг оси \mathbf{n} .

ЛЕКЦИЯ 11**§ 41. Сложение моментов количества движения****1. Коэффициенты векторного сложения**

Правила квантования, которым подчиняются орбитальный и внутренний моменты количества движения отдельной частицы, оказываются справедливыми для полного момента частицы $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$, а также для суммарного орбитального $\mathbf{L} = \sum_{k=1}^N \mathbf{l}^{(k)}$, спинного $\mathbf{S} = \sum_{k=1}^N \mathbf{s}^{(k)}$ и полного $\mathbf{J} = \sum_{k=1}^N (\mathbf{l}^{(k)} + \mathbf{s}^{(k)})$ моментов количества движения системы частиц. Докажем это утверждение.

Пусть \mathbf{J} есть сумма двух моментов количества движения

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}^{(1)} + \mathbf{J}^{(2)}, \quad (41.1)$$

причем операторы $\widehat{\mathbf{J}}^{(1)}$ и $\widehat{\mathbf{J}}^{(2)}$ подчиняются перестановочным соотношениям (37.4), (37.5):

$$\begin{aligned} [\widehat{J}_i^{(1)}, \widehat{J}_k^{(1)}] &= i \sum_l e_{ikl} \widehat{J}_l^{(1)}, & [(\widehat{\mathbf{J}}^{(1)})^2, \widehat{J}_k^{(1)}] &= 0, \\ [\widehat{J}_i^{(2)}, \widehat{J}_k^{(2)}] &= i \sum_l e_{ikl} \widehat{J}_l^{(2)}, & [(\widehat{\mathbf{J}}^{(2)})^2, \widehat{J}_k^{(2)}] &= 0. \end{aligned} \quad (41.2)$$

Из этих соотношений, как было показано в § 37, вытекают правила квантования:

$$\begin{aligned} (\mathbf{J}^{(1)})^2 &= j_1(j_1 + 1), & J_z^{(1)} &= m_1 = j_1, j_1 - 1, \dots, -j_1, \\ (\mathbf{J}^{(2)})^2 &= j_2(j_2 + 1), & J_z^{(2)} &= m_2 = j_2, j_2 - 1, \dots, -j_2. \end{aligned} \quad (41.3)$$

Дополним (41.2) перестановочными соотношениями

$$[\widehat{J}_i^{(1)}, \widehat{J}_j^{(2)}] = 0, \quad (41.4)$$

показывающими, что операторы $\widehat{\mathbf{J}}^{(1)}$ и $\widehat{\mathbf{J}}^{(2)}$ действуют в разных пространствах. Из (41.4) также следует

$$[\widehat{J}_i^{(1)}, (\widehat{\mathbf{J}}^{(2)})^2] = 0, \quad [\widehat{J}_i^{(2)}, (\widehat{\mathbf{J}}^{(1)})^2] = 0. \quad (41.5)$$

Вводя оператор

$$\widehat{\mathbf{J}} = \widehat{\mathbf{J}}^{(1)} + \widehat{\mathbf{J}}^{(2)}, \quad (41.6)$$

мы непосредственно получаем из (41.2) и (41.4)–(41.6) следующие перестановочные соотношения для этого оператора:

$$[\widehat{J}_i, \widehat{J}_k] = i \sum_l e_{ikl} \widehat{J}_l, \quad [\widehat{\mathbf{J}}^2, \widehat{J}_k] = 0, \quad (41.7)$$

$$\begin{aligned} [\widehat{\mathbf{J}}^2, (\widehat{\mathbf{J}}^{(1)})^2] &= 0, & [\widehat{J}_k, (\widehat{\mathbf{J}}^{(1)})^2] &= 0, \\ [\widehat{\mathbf{J}}^2, (\widehat{\mathbf{J}}^{(2)})^2] &= 0, & [\widehat{J}_k, (\widehat{\mathbf{J}}^{(2)})^2] &= 0. \end{aligned} \quad (41.8)$$

Заметим, что в то же время

$$[\widehat{\mathbf{J}}^2, \widehat{J}_k^{(1)}] \neq 0, \quad [\widehat{\mathbf{J}}^2, \widehat{J}_k^{(2)}] \neq 0. \quad (41.9)$$

Из (41.7) следует, что суммарный момент (41.1) подчиняется общим правилам квантования момента количества движения:

$$\mathbf{J}^2 = j(j+1), \quad J_z = m = j, j-1, \dots, -j. \quad (41.10)$$

Перестановочные соотношения (41.8) показывают, что указание пары квантовых чисел j и m совместимо с указанием другой пары чисел $-j_1$ и j_2 . Это позволяет поставить вопрос: каковы возможные значения квантового числа j в (41.10) при фиксированных значениях чисел j_1 и j_2 ? Рассмотрим его.

Пусть $|j_1 m_1\rangle$ и $|j_2 m_2\rangle$ – собственные функции операторов $(\hat{\mathbf{J}}^{(1)})^2, \hat{J}_z^{(1)}$ и $(\hat{\mathbf{J}}^{(2)})^2, \hat{J}_z^{(2)}$ соответственно. Очевидно, что их произведение

$$|j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle \equiv |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle \quad (41.11)$$

является собственной функцией оператора $\hat{J}_z = \hat{J}_z^{(1)} + \hat{J}_z^{(2)}$:

$$\hat{J}_z |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle = m |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle, \quad (41.12)$$

причем соответствующее собственное значение этого оператора связано с m_1 и m_2 простейшим образом:

$$m = m_1 + m_2. \quad (41.13)$$

Легко подсчитать, что полное число различных состояний $|j_1 m_1, j_2 m_2\rangle$ при фиксированных j_1 и j_2 равно $(2j_1+1)(2j_2+1)$.

Можно убедиться непосредственно (а кроме того, это следует из (41.9)), что $|j_1 m_1, j_2 m_2\rangle$ не описывает, вообще говоря, состояния с определенным значением j . Введем еще один набор состояний, которые обозначим $|j_1 j_2 j m\rangle$; каждое из них есть одновременно собственное состояние операторов $(\hat{\mathbf{J}}^{(1)})^2, (\hat{\mathbf{J}}^{(2)})^2, (\hat{\mathbf{J}})^2$ и \hat{J}_z , которые, как было показано выше, коммутируют между собой. При фиксированных j_1 и j_2 состояния $|j_1 m_1, j_2 m_2\rangle$ и $|j_1 j_2 j m\rangle$ представляют собой эквивалентные наборы; поэтому полное число различных состояний в каждом из этих наборов должно быть одним и тем же. Пусть $C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{j m} \equiv \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | j_1 j_2 j m \rangle$ – это коэффициенты, образующие матрицу преобразования от одного набора к другому:

$$|j_1 j_2 j m\rangle = \sum_{m_1 m_2} C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{j m} |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle, \quad (41.14)$$

$$|j_1 m_1, j_2 m_2\rangle = \sum_{j m} C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{j m} |j_1 j_2 j m\rangle \quad (41.15)$$

(мы будем всегда считать эту матрицу вещественной, определяя из этого условия фазовые множители векторов $|j_1 j_2 j m\rangle$). Квантовые числа m , m_1 и m_2 , входящие в коэффициенты $C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{j m}$, связаны между собой соотношением (41.13). Чтобы найти при фиксированных j_1 и j_2 возможные значения j , будем рассуждать следующим образом.

Во-первых, убедимся в том, что j не может быть больше арифметической суммы $j_1 + j_2$. Действуя от противного, предположим, что $j > j_1 + j_2$. Тогда согласно (41.10) среди возможных значений m будут такие, которые по абсолютной величине больше, чем $j_1 + j_2$. Это требует соотношения $|m_1 + m_2| > j_1 + j_2$, что противоречит (41.3). Во-вторых, легко видеть, что максимальное значение j не может быть меньше, чем $j_1 + j_2$. Действительно, в противном случае нельзя было бы удовлетворить соотношению (41.15), если в его левой части взять, например, максимальные значения чисел m_1 и m_2 : $m_1 = j_1$ и $m_2 = j_2$. Итак, максимальное значение j равно $j_1 + j_2$.

Полное число состояний $|j_1 j_2 j m\rangle$, соответствующих значению $j_{\max} = j_1 + j_2$ и имеющих разные m , есть, очевидно, $2j_{\max} + 1 = 2(j_1 + j_2) + 1$. Присоединяя к ним все состояния $|j_1 j_2 j m\rangle$, соответствующие значениям $j = j_{\max} - 1$, $j = j_{\max} - 2$ и т. д., и устанавливая их соответствие состояниям другого набора $|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle$ мы исчерпаем весь этот набор, когда пройдем весь ряд последовательных значений j от $j_{\max} = j_1 + j_2$ до $j_{\min} = |j_1 - j_2|$. Действительно, полное число различных состояний $|j_1 j_2 j m\rangle$, соответствующих этому интервалу, есть

$$\sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} (2j+1) = (2j_1+1)(2j_2+1), \quad (41.16)$$

что равно числу различных состояний $|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle$ при тех же значениях j_1 и j_2 .

Итак, при фиксированных j_1 и j_2 коэффициенты $C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{j m}$ подчиняются условию

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|, \quad m = m_1 + m_2 \quad (41.17)$$

и образуют квадратную матрицу. Они называются *коэффициентами векторного сложения* (коэффициентами Клебша–Гордана).

Для них существует много разных обозначений, в частности следующее:

$$C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{j m} \equiv \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | j m \rangle. \quad (41.18)$$

Из унитарности преобразования (41.14)–(41.15) вытекают соотношения

$$\sum_{m_1 m_2} \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | j m \rangle \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | j' m' \rangle = \delta_{j j'} \delta_{m m'}, \quad (41.19)$$

$$\sum_{j m} \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | j m \rangle \langle j_1 m'_1, j_2 m'_2 | j m \rangle = \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2}, \quad (41.20)$$

выражающие свойства ортонормированности и полноты коэффициентов векторного сложения. Ряд других полезных соотношений для этих коэффициентов, которые мы не будем выводить, приведен в Дополнении 11. Имеются таблицы численных значений коэффициентов Клебша–Гордана; существуют также простые формулы для их вычисления (Дополнение 11).

Коэффициенты векторного сложения имеют простой физический смысл. Как видно из (41.14), величина $(C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{j m})^2$ есть вероятность того, что в состоянии $|j_1 j_2 j m\rangle$ (где суммарный момент двух подсистем равен j , а его проекция на ось z равна m) проекция момента первой подсистемы на ось z имеет определенное значение m_1 , а проекция момента второй — значение $m_2 = m - m_1$. Та же величина $(C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{j m})^2$ есть согласно (41.15) вероятность того, что в состоянии $|j_1 m_1, j_2 m_2\rangle$ (где заданы значения проекций моментов каждой из подсистем) суммарный момент системы равен j .

2. «Правило треугольника»

Обратимся к соотношениям (41.17). Первое из них определяет, при фиксированных значениях j_1 и j_2 , возможные значения j . Однако его можно прочесть и по-другому. Пусть фиксированы, например, j_1 и j_2 . Тогда согласно (41.17) число j_2 меняется в пределах:

$$j_2 = j_1 + j, j_1 + j - 1, \dots, |j_1 - j|. \quad (41.21)$$

Наоборот, если фиксированы j_2 и j , то для j_1 имеем

$$j_1 = j_2 + j, j_2 + j - 1, \dots, |j_2 - j|. \quad (41.22)$$

Три соотношения (41.17), (41.21) и (41.22) выражают одно и то же правило векторного сложения двух моментов количества движения в квантовой механике. Будем называть его «*правилом треугольника*» и записывать в виде следующего символического равенства:

$$\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2 + \mathbf{j}_3 = 0. \quad (41.23)$$

3. Векторное сложение спина $s_1 = \frac{1}{2}$ со спином $s_2 = \frac{1}{2}$

Это очень важный частный случай сложения двух моментов количества движения. С ним мы встречаемся, например, при описании спинового состояния протона и электрона в атоме водорода, при сложении спинов или изоспинов двух нуклонов и т. д.

Возьмем систему, состоящую из двух частиц (подсистем) со спинами $s_1 = \frac{1}{2}$ и $s_2 = \frac{1}{2}$. Введем следующие сокращенные обозначения для спиновых волновых функций $\chi_{s_1 m_{s_1}}(\sigma_1)$ и $\chi_{s_2 m_{s_2}}(\sigma_2)$ каждой из частиц:

$$\begin{aligned} \chi_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}(\sigma_1) &\equiv \chi_\alpha(1), & \chi_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}(\sigma_1) &\equiv \chi_\beta(1), \\ \chi_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}(\sigma_2) &\equiv \chi_\alpha(2), & \chi_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}(\sigma_2) &\equiv \chi_\beta(2), \end{aligned} \quad (41.24)$$

а также спиновой волновой функции всей системы

$$|s_1 s_2 S M_S(\sigma_1, \sigma_2)\rangle \equiv |S M_S\rangle. \quad (41.25)$$

В соответствии с «правилом треугольника» полный спин всей системы может иметь два значения: $S = 0$ и $S = 1$. Вычисляя с помощью таблицы (Д11.5) значения соответствующих коэффициентов векторного сложения, получаем по формуле (41.14) для триплетных состояний ($S = 1, M_S = 1, 0, -1$):

$$|1, 1\rangle = \chi_\alpha(1)\chi_\alpha(2), \quad (41.26)$$

$$|1, 0\rangle = 2^{-1/2}\{\chi_\alpha(1)\chi_\beta(2) + \chi_\alpha(2)\chi_\beta(1)\}, \quad (41.27)$$

$$|1, -1\rangle = \chi_\beta(1)\chi_\beta(2), \quad (41.28)$$

и для синглетного состояния ($S = 0, M_S = 0$):

$$|0, 0\rangle = 2^{-1/2}\{\chi_\alpha(1)\chi_\beta(2) - \chi_\alpha(2)\chi_\beta(1)\}. \quad (41.29)$$

Обратим внимание на следующую важную особенность: все триплетные состояния описываются симметричными, и синглетное — антисимметричной относительно перестановок частиц 1 и 2 спиновой волновой функцией:

$$|S M_S(\sigma_1, \sigma_2)\rangle = (-1)^{S+1} |S M_S(\sigma_2, \sigma_1)\rangle. \quad (41.30)$$

4. Векторное сложение орбитального момента со спином $s = \frac{1}{2}$

Если частица со спином $s = \frac{1}{2}$ находится в состоянии, где ее орбитальный момент равен l , то согласно «правилу треугольника» ее полный момент $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$ может иметь два значения: $j = l + \frac{1}{2}$ и $j = l - \frac{1}{2}$. Пусть $\Psi_{ljm}(\mathbf{r}, \sigma)$ — волновая функция состояния, в котором полный момент частицы равен j , а его проекция на ось z равна m . Согласно (41.14) эту волновую функцию можно представить в виде суммы произведений пространственной и спиновой волновых функций частицы:

$$\Psi_{ljm}(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{m_l m_s} \langle lm_l, \frac{1}{2}m_s | jm \rangle \varphi_{lm_l}(\mathbf{r}) \chi_{\frac{1}{2}m_s}(\sigma). \quad (41.31)$$

В свою очередь, пространственная волновая функция $\varphi_{lm_l}(\mathbf{r})$ имеет вид произведения радиальной и угловой функции (см. (32.23)):

$$\varphi_{lm_l}(\mathbf{r}) = R_{lj}(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi). \quad (41.32)$$

Числа $m_l = l, l - 1, \dots, -l$ и $m_s = \pm \frac{1}{2}$ в (41.31) — это проекции орбитального момента и спина частицы на ту же ось квантования (ось z), относительно которой проекция полного момента \mathbf{j} равна m .

Вычислим коэффициенты векторного сложения $\langle lm_l, \frac{1}{2}m_s | jm \rangle$ с помощью таблицы (Д11.5). При фиксированных j и m квантовое число m_s (а следовательно, и m_l) принимает, вообще говоря, два значения:

$$m_s = \pm \frac{1}{2}, \quad m_l = m - m_s = m \mp \frac{1}{2}. \quad (41.33)$$

Таким образом, матрица коэффициентов $\langle lm_l, \frac{1}{2}m_s | jm \rangle$ имеет

размерность 2×2 :

$$\begin{aligned} \Psi_{l,j=l+\frac{1}{2},m}(\mathbf{r}, \sigma) &= \sqrt{\frac{l+1/2+m}{2l+1}} \varphi_{l,j=l+\frac{1}{2},m-\frac{1}{2}}(\mathbf{r}) \chi_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}(\sigma) + \\ &+ \sqrt{\frac{l+1/2-m}{2l+1}} \varphi_{l,j=l+\frac{1}{2},m+\frac{1}{2}}(\mathbf{r}) \chi_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}(\sigma), \end{aligned} \quad (41.34)$$

$$\begin{aligned} \Psi_{l,j=l-\frac{1}{2},m}(\mathbf{r}, \sigma) &= \sqrt{\frac{l+1/2-m}{2l+1}} \varphi_{l,j=l-\frac{1}{2},m-\frac{1}{2}}(\mathbf{r}) \chi_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}(\sigma) - \\ &- \sqrt{\frac{l+1/2+m}{2l+1}} \varphi_{l,j=l-\frac{1}{2},m+\frac{1}{2}}(\mathbf{r}) \chi_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}(\sigma). \end{aligned} \quad (41.35)$$

В представлении, где $\sigma = s_z$, спиновые функции $\chi_{\frac{1}{2},\pm\frac{1}{2}}(\sigma)$ имеют вид (40.2), и волновые функции (41.34), (41.35) удобно записать в виде двурядных спиноров следующего вида:

$$\Psi_{l,j=l+\frac{1}{2},m} = R_{l,j=l+\frac{1}{2}}(r) \times \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{l+1/2+m}{2l+1}} Y_{l,m-\frac{1}{2}}(\theta, \varphi) \\ \sqrt{\frac{l+1/2-m}{2l+1}} Y_{l,m+\frac{1}{2}}(\theta, \varphi) \end{pmatrix}, \quad (41.36)$$

$$\Psi_{l,j=l-\frac{1}{2},m} = R_{l,j=l-\frac{1}{2}}(r) \times \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{l+1/2-m}{2l+1}} Y_{l,m-\frac{1}{2}}(\theta, \varphi) \\ -\sqrt{\frac{l+1/2+m}{2l+1}} Y_{l,m+\frac{1}{2}}(\theta, \varphi) \end{pmatrix}. \quad (41.37)$$

В этом представлении операторы $\hat{\mathbf{j}}^2$ и \hat{j}_z имеют вид:

$$\hat{\mathbf{j}}^2 = \hat{\mathbf{l}}^2 + \hat{\mathbf{s}}^2 + 2\hat{\mathbf{l}}\hat{\mathbf{s}} = \begin{pmatrix} \hat{\mathbf{l}}^2 + \frac{3}{4} + \hat{l}_z & \hat{l}_x - i\hat{l}_y \\ \hat{l}_x + i\hat{l}_y & \hat{\mathbf{l}}^2 + \frac{3}{4} - \hat{l}_z \end{pmatrix}, \quad (41.38)$$

$$\hat{j}_z = \hat{l}_z + \hat{s}_z = \begin{pmatrix} \hat{l}_z + \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \hat{l}_z - \frac{1}{2} \end{pmatrix}. \quad (41.39)$$

Используя эти выражения, легко непосредственно убедиться в том, что волновые функции (41.36) и (41.37) описывают состояния с определенными значениями квадрата полного момента и его проекции на ось z , т. е.

$$\hat{\mathbf{j}}^2 \Psi_{ljm} = j(j+1) \Psi_{ljm}, \quad (41.40)$$

$$\hat{j}_z \Psi_{ljm} = m \Psi_{ljm}. \quad (41.41)$$

В § 32 мы условились пользоваться стандартными спектроскопическими обозначениями состояний с определенным значением орбитального момента: s , p , d и т. д. Будем также пользоваться символом l_j для обозначения состояния частицы с орбитальным моментом l и полным моментом j . Например, символ $p_{1/2}$ обозначает состояние с $l = 1$, $j = \frac{1}{2}$; $p_{3/2} - l = 1$, $j = \frac{3}{2}$; $d_{5/2} - l = 2$; $j = \frac{5}{2}$ и т. д.

§ 42. Оператор магнитного момента частицы

С внутренним механическим моментом частицы — спином — связан ее внутренний (или «спиновый», «собственный») магнитный момент. В нерелятивистской квантовой теории спиновый магнитный момент рассматривается как особое свойство частицы, о котором мы знаем из опыта. Построить оператор спинового магнитного момента частицы в нерелятивистской теории — значит найти общее выражение для такого оператора, куда величина магнитного момента входила бы как параметр, который не вычисляется теоретически, а подлежит определению на основании опытных данных. Мы сначала найдем оператор магнитного момента бесспиновой заряженной частицы, а затем воспользуемся полученным выражением для построения оператора спинового магнитного момента.

В данном параграфе будем обозначать заряд частицы символом Ze , где e — абсолютная величина заряда электрона ($e > 0$); таким образом, для электрона $Z = -1$, для протона $Z = +1$ и т. п. Пусть частица с массой m и зарядом Ze помещена в постоянное однородное магнитное поле \mathcal{H} . Классическая функция Гамильтона такой системы имеет вид

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{Ze}{c} \mathbf{A} \right)^2, \quad (42.1)$$

где c — скорость света, \mathbf{A} — векторный потенциал электромагнитного поля, который в нашем случае можно записать в виде

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2}[\mathcal{H} \times \mathbf{r}]. \quad (42.2)$$

Подставляя (42.2) в (42.1), получаем

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - (\mu\mathcal{H}) + \frac{(Ze)^2}{8mc^2}[\mathcal{H} \times \mathbf{r}]^2, \quad (42.3)$$

где

$$\mu = \frac{Ze}{2mc} \mathbf{L} \quad (42.4)$$

— магнитный дипольный момент, а $\mathbf{L} = [\mathbf{r} \times \mathbf{p}]$ — орбитальный момент частицы.

В квантовой механике магнитному моменту (42.4) сопоставляется оператор

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_l = (Ze\hbar/2mc)\hat{\mathbf{I}}, \quad (42.5)$$

где $\hat{\mathbf{I}}$ — оператор орбитального момента частицы, измеренный в единицах \hbar . Комбинация констант

$$\mu_0 \equiv e\hbar/2mc \quad (42.6)$$

при m , равном массе электрона, называется *магнетоном Бора* ($\mu_B = e\hbar/2m_e c$); при m , равном массе протона, — *ядерным магнетоном* ($\mu_N = e\hbar/2m_p c$). Оператор (42.5) будем также записывать в виде

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_l = g_l \mu_0 \hat{\mathbf{I}} \quad (42.7)$$

где безразмерная константа g_l называется *орбитальным гиромагнитным отношением* (или орбитальным g -фактором). Как видно из сравнения (42.7) и (42.5), орбитальное гиромагнитное отношение g_l есть просто заряд частицы в единицах e , т. е.

$$g_l = \begin{cases} -1 & \text{для электрона,} \\ +1 & \text{для протона,} \\ 0 & \text{для нейтрона.} \end{cases} \quad (42.8)$$

Построим оператор спинового магнитного момента частицы по аналогии с (42.7):

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_s = g_s \mu_0 \hat{\mathbf{S}}, \quad (42.9)$$

где \hat{s} — оператор вектора спина частицы. Безразмерная константа g_s , называется *спиновым гиромагнитным отношением* (или спиновым g -фактором). Она полностью определяет силу взаимодействия внутреннего магнитного момента частицы с внешним однородным магнитным полем:

$$\hat{H}_{\text{вз}} = -\hat{\boldsymbol{\mu}}_s \mathcal{H} = -g_s \mu_0 (\hat{\mathbf{s}} \cdot \mathcal{H}). \quad (42.10)$$

Опыт дает следующие значения g_s :

$$g_s = \begin{cases} -2 & \text{для электрона,} \\ 5,586 & \text{для протона,} \\ -3,826 & \text{для нейтрона} \end{cases} \quad (42.11)$$

(заметим, что нейтральная частица — нейтрон — обладает ненулевым внутренним магнитным моментом).

Векторная сумма орбитального и внутреннего магнитных моментов частицы есть ее полный магнитный момент. Этой величине соответствует оператор

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \hat{\boldsymbol{\mu}}_l + \hat{\boldsymbol{\mu}}_s = g_l \mu_0 \hat{\mathbf{l}} + g_s \mu_0 \hat{\mathbf{s}}. \quad (42.12)$$

Ни у одной из известных элементарных частиц орбитальное и спиновое гиромагнитные отношения не равны друг другу: $g_l \neq g_s$. Поэтому мы не можем написать соотношения пропорциональности типа (42.7) или (42.9), которое связывало бы векторные операторы полного магнитного и полного механического моментов частицы:

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} \neq \text{const} \cdot \hat{\mathbf{j}}. \quad (42.13)$$

Итак, оператор магнитного момента частицы — это векторный (точнее — псевдовекторный) оператор. В качестве табличного значения внутреннего магнитного момента частицы μ_s принято приводить среднее значение проекции вектора $\boldsymbol{\mu}_s$ на ось квантования в состоянии, где проекция спина на эту ось максимальна (т.е. $m_s = s$). Как следует из (42.9), параметры g_s и μ_s , которые совершенно эквивалентны друг другу, связаны между собой простым соотношением

$$\boldsymbol{\mu}_s = g_s \mu_0 s. \quad (42.14)$$

Таким образом, табличные значения внутренних магнитных моментов частиц составляют:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu}_e &= -\boldsymbol{\mu}_B && \text{для электрона,} \\ \boldsymbol{\mu}_p &= 2,793 \boldsymbol{\mu}_N && \text{для протона,} \\ \boldsymbol{\mu}_n &= -1,913 \boldsymbol{\mu}_N && \text{для нейтрона.} \end{aligned}$$

Задавая параметр μ_s , мы полностью определяем оператор внутреннего магнитного момента частицы:

$$\hat{\mu}_s = \mu_s \frac{\hat{s}}{s}. \quad (42.15)$$

§ 43. Прецессия спина электрона в постоянном однородном магнитном поле

Пусть электрон находится в постоянном однородном магнитном поле \mathcal{H} , направленном по оси z . Не будем интересоваться поступательным движением электрона и проследим только за его спином. Тогда гамильтониан системы можно взять в виде

$$\hat{H} = -(\hat{\mu}_s \mathcal{H}), \quad (43.1)$$

где $\hat{\mu}_s$ — оператор спинового магнитного момента электрона (42.9). Вводя матрицы Паули $\hat{\sigma}$, запишем его в виде

$$\hat{\mu}_s = -\mu_B \hat{\sigma}, \quad (43.2)$$

где $\mu_B = e\hbar/2m_e c$ — магнетон Бора.

Учитывая, что магнитное поле направлено по оси z , запишем:

$$\hat{H} = \mu_B \mathcal{H} \hat{\sigma}_z. \quad (43.3)$$

Стационарные состояния такой системы — это состояния с определенными значениями проекции спина на ось z :

$$|1/2, 1/2\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |1/2, -1/2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (43.4)$$

В этих состояниях энергия системы имеет определенные значения:

$$\begin{aligned} E(1/2) &= \mu_B \mathcal{H}, \\ E(-1/2) &= -\mu_B \mathcal{H}, \end{aligned} \quad (43.5)$$

а «направление» спина (см. § 40) не изменяется со временем.

Пусть, однако, в начальный момент времени $t = 0$ спин электрона направлен не по оси z , а, скажем, по оси x . Другими словами, пусть спиновая функция электрона при $t = 0$ является собственной функцией оператора проекции спина на ось x , принадлежащей собственному значению $s_x = +\frac{1}{2}$ (формула (40.29)):

$$\psi(t=0) = |s_x = +1/2\rangle = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} \end{pmatrix}. \quad (43.6)$$

Это состояние не является стационарным. Как будет изменяться направление спина электрона со временем?

Будем решать эту задачу следующим образом: сначала, пользуясь общим методом § 10, решим уравнение Шредингера с гамильтонианом (43.1) и начальным условием (43.6), а затем, уже зная волновую функцию системы $\psi(t)$ при $t > 0$, установим все интересующие нас свойства системы в произвольный момент времени.

В соответствии с (10.3) имеем

$$\psi(\xi, t) = \sum_n c_n \psi_n(\xi) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}. \quad (43.7)$$

Поскольку в нашем случае полный набор состояний ψ_n исчерпывается двумя состояниями (43.4), ищем $\psi(t)$ в виде

$$\psi(t) = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-\frac{i}{\hbar} \mu_B \mathcal{H} t} + b \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{\frac{i}{\hbar} \mu_B \mathcal{H} t}. \quad (43.8)$$

Здесь a и b — комплексные числа, которые мы найдем из начального условия (43.6):

$$a = b = 2^{-1/2}. \quad (43.9)$$

Таким образом, окончательно получаем:

$$\psi(t) = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\omega t} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\omega t} \end{pmatrix}, \quad (43.10)$$

где

$$\omega = \frac{\mu_B \mathcal{H}}{\hbar} = \frac{e \mathcal{H}}{2m_e c} \quad (43.11)$$

есть ларморова частота, известная из классической теории прецессии магнитного момента.

В § 40 было показано, что в состоянии

$$\chi = \begin{pmatrix} e^{i\alpha} \cos \delta \\ e^{i\beta} \sin \delta \end{pmatrix} \quad (43.12)$$

спин имеет «направление», определяемое следующими полярным и азимутальным углами (соотношение (40.28)):

$$\theta = 2\delta, \quad \varphi = \beta - \alpha. \quad (43.13)$$

Сравнивая (43.10) и (43.12), получаем

$$\theta = \pi/2, \quad \varphi = 2\omega t, \quad (43.14)$$

т. е. спин «вращается» в плоскости (x, y) с постоянной угловой скоростью 2ω .

Полученный результат аналогичен соответствующему классическому результату: магнитный момент во внешнем постоянном однородном магнитном поле совершает прецессию вокруг направления поля с постоянной частотой. Правда, в рассматриваемом случае эта частота оказывается в два раза большей, чем частота прецессии в классической механике — ларморова частота $\omega = e\mathcal{H}/2m_e c$. Это объясняется тем, что гиромагнитное отношение для электрона в два раза больше соответствующей классической величины (см. (42.11)).

Упражнения к лекции 11

11.1. Найти плотность распределения заряда электрона в следующих состояниях атома водорода:

а) $2p_{\frac{1}{2}}, m_j = \frac{1}{2}$; б) $2p_{\frac{3}{2}}, m_j = \frac{1}{2}$;

в) $2p_{\frac{3}{2}}, m_j = \frac{1}{2}$; г) $3d_{\frac{5}{2}}, m_j = \frac{3}{2}$.

11.2. Пусть в каждом из состояний $|nljm_j\rangle$ некоторого атома при фиксированных n, l, j находится по одному электрону. Показать, что распределение заряда этой совокупности электронов изотропно.

11.3. Доказать, что для произвольной функции $f(r)$ выполняется соотношение

$$\langle nljm_j | f(r) | nl'j'm'_j \rangle = \int_0^\infty R_{nl}^2(r) f(r) r^2 dr \cdot \delta_{ll'} \delta_{jj'} \delta_{m_j m'_j}.$$

11.4. Атомный электрон находится в состоянии $2p_{3/2}$ с проекцией полного момента на ось z , равной $m_j = \frac{1}{2}$. Что можно сказать о направлении спина электрона, когда он оказывается на оси z ; в плоскости, проходящей через ядро атома перпендикулярно оси z ? Ответить на эти вопросы также в случае следующих состояний: а) $3p_{3/2}, m_j = \frac{1}{2}$; б) $3d_{3/2}, m_j = \frac{1}{2}$.

11.5. Две частицы со спинами $s_1 = 1$ и $s_2 = 2$ находятся в состояниях с нулевыми значениями проекции спина на ось z . Найти распределение суммарного спина этих частиц.

11.6. Найти распределение полного спина системы двух электронов, спины которых антипараллельны.

11.7. Спины двух электронов направлены под углом 60° друг к другу. Найти вероятность того, что полный спин системы равен единице.

11.8. Найти среднее значение оператора $(\widehat{S}_1\widehat{S}_2)$ в состояниях с определенными значениями полного спина системы двух электронов; $\widehat{S}_1, \widehat{S}_2$ — операторы спинов этих электронов.

11.9. Частица со спином $1/2$ совершает гармонические колебания в состоянии $1p_{3/2}, m_j = \frac{1}{2}$. С какой вероятностью в этом состоянии представлен квант колебаний частицы вдоль оси z ?

11.10. Частица со спином $\frac{1}{2}$ движется в некотором сферически симметричном поле в состоянии $|nljm_j\rangle$. Найти среднее значение оператора (42.12) полного магнитного момента.

11.11. Три частицы со спином $s = 1$ находятся в состояниях с нулевыми значениями проекции спина на ось z . Найти распределение суммарного спина этих частиц.

11.12. Найти средние значения проекций спина на оси координат в состоянии (43.10).

11.13. Рассмотреть задачу § 43 в представлении Гейзенберга.

11.14. Рассмотреть прецессию магнитного момента электрона в постоянном однородном магнитном поле, если в начальный момент времени спин электрона направлен под углом α к направлению поля.

11.15. В условиях упражнения 11.14 найти среднее значение и дисперсию энергии взаимодействия магнитного момента электрона с магнитным полем.

11.16. Нейтральная частица со спином $s = 1$ и магнитным моментом μ_s находится при $t = 0$ в состоянии с проекцией спина на некоторое направление, равной $m_s = +1$. Рассмотреть прецессию магнитного момента в постоянном однородном магнитном поле, перпендикулярном этому направлению и имеющему напряженность \mathcal{H} .

11.17. Частица имеет спин $\frac{1}{2}$. При каких соотношениях чисел m_l , m_s и m'_l , m'_s , матричный элемент $\langle m_l, m_s | \widehat{\mathbf{s}}_1 | m'_l, m'_s \rangle$ отличен от нуля?

11.18. Доказать соотношение

$$\frac{1}{2j+1} \sum_{m_j} \langle nljm_j | [\mathbf{a} \times \mathbf{r}]^2 | nljm_j \rangle = \frac{2}{3} a^2 \langle nl | r^2 | nl \rangle,$$

где \mathbf{a} — произвольный постоянный вектор, а \mathbf{r} — радиус-вектор частицы.

ЛЕКЦИЯ 12

§ 44. Опыт Штерна и Герлаха

Среди экспериментов, сыгравших фундаментальную роль в становлении квантовой физики, очень важное место занимает опыт Штерна–Герлаха (1922 г.). Как известно из курса атомной физики, в этом опыте узкий параллельный пучок частиц, обладающих магнитным моментом, пропускался через неоднородное магнитное поле \mathcal{H} . Согласно классической электродинамике в таком поле на частицу действует отклоняющая сила

$$\mathbf{F} = (\boldsymbol{\mu} \nabla) \mathcal{H}. \quad (44.1)$$

Если конфигурация поля такова, что $|\mathcal{H}_x| \ll |\mathcal{H}_z|$ и $|\mathcal{H}_y| \ll |\mathcal{H}_z|$, то среднее значение вектора магнитного момента частицы ввиду его прецессии вокруг \mathcal{H} направлено по оси z . В этом случае отклоняющая сила \mathbf{F} тоже в среднем направлена по z :

$$\bar{\mathbf{F}} = \left\{ 0, 0, \mu_z \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z} \right\}, \quad (44.2)$$

а ее величина пропорциональна μ_z — проекции магнитного момента частицы на ось z . Таким образом, неоднородное магнитное поле действует как анализатор, который сортирует попадающие в прибор Штерна–Герлаха частицы по величине проекции их магнитного момента на характерное для прибора направление — «ось прибора». Историческое значение опыта Штерна–Герлаха заключается в экспериментальном установлении эффекта «пространственного квантования»: пучок, в котором магнитные моменты частиц ориентированы произвольно, расщепляется прибором на несколько отдельных пучков, количество которых строго

определяется сортом частиц. Классическая физика не в состоянии объяснить этот результат. Согласно же квантовой механике дело в том, что проекция магнитного момента частицы на любое направление (в том числе на ось прибора) может принимать лишь определенные дискретные значения. В соответствии с (42.9)

$$\mu_z = g_s \mu_0 s_z, \quad (44.3)$$

где s_z — проекция спина частицы на ось z :

$$s_z = s, s - 1, \dots, -s; \quad (44.4)$$

отсюда видно, что количество пучков на выходе из прибора Штерна–Герлаха определяется величиной спина частицы и равно $(2s + 1)$.

В данном параграфе мы отвлечемся от многих физических вопросов, относящихся к осуществлению опыта Штерна–Герлаха, и сосредоточим внимание лишь на одном пункте — способности прибора сортировать падающие частицы по величине проекции их спина на некоторое направление.

Пусть в прибор с осью, совпадающей с направлением оси z , попадают частицы со спином s , спиновое состояние которых описывается некоторой заданной волновой функцией $\chi_s(\sigma)$. Мы можем разложить ее по полному набору спиноров (39.1), описывающих состояния с определенным значением проекции спина на ось z . В § 39 мы обозначали эти базисные состояния $|sm_s\rangle$; сейчас мы будем обозначать их $|sm_z\rangle$, поскольку нам потребуется одновременно рассматривать еще и состояния с определенным значением проекции спина на другие оси, в частности состояния $|sm_x\rangle$ и $|sm_y\rangle$. Итак,

$$\chi_s(\sigma) = \sum_{m_z=-s}^s \langle sm_z | \chi \rangle |sm_z(\sigma)\rangle \equiv \sum_{m_z} \alpha_{m_z} |sm_z(\sigma)\rangle. \quad (44.5)$$

В представлении, где $\sigma = s_z$, это есть разложение по столбцам (39.5):

$$\chi_s = \alpha_{-s} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \end{pmatrix} + \alpha_{-(s-1)} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \dots \\ 0 \end{pmatrix} + \dots + \alpha_s \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \dots \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{-s} \\ \alpha_{-(s-1)} \\ \dots \\ \alpha_s \end{pmatrix}. \quad (44.6)$$

Коэффициенты разложения α_{m_z} определяют вероятности различных значений m_z и, следовательно, относительные интенсивности пучков на выходе из прибора Штерна–Герлаха:

$$W(m_z) = |\alpha_{m_z}|^2. \quad (44.7)$$

Разыграем несколько конкретных вариантов опыта Штерна–Герлаха («мысленный эксперимент»). Для простоты возьмем пучок частиц со спином $s = \frac{1}{2}$. В этом случае на выходе из прибора имеется два пучка. В первом (его относительную интенсивность обозначим W_+) спины всех частиц направлены по оси z , во втором (соответствующая интенсивность W_-) — против оси z . Наша задача состоит в том, чтобы найти W_+ и W_- в зависимости от свойств падающего пучка.

В а р и а н т 1. Начнем с простейшего случая, когда все частицы входного пучка находятся в состоянии $|1/2, m_z = 1/2\rangle$, т. е. проекция спина любой частицы на ось z с достоверностью равна $m_z = 1/2$. Очевидно, в этом случае на выходе из прибора будет только один пучок: $W_+ = 100\%$, $W_- = 0$.

В а р и а н т 2. 50 % частиц падающего пучка находятся в состоянии $|1/2, m_z = 1/2\rangle$ и 50 % частиц — в состоянии $|1/2, m_z = -1/2\rangle$. И в этом случае результат очевиден: $W_+ = W_- = 50\%$.

В а р и а н т 3. Все 100 % частиц падающего пучка находятся в состоянии $|1/2, m_x = 1/2\rangle$, т. е. спины всех частиц направлены по оси x . По условию наш прибор «не умеет» различать частицы по тому, как ориентированы их спины относительно оси x ; он «знает» только один признак: $m_z = +1/2$ или $m_z = -1/2$. Значит, надо представить волновую функцию $|1/2, m_x = 1/2\rangle$ в виде суперпозиции соответствующих базисных функций $|1/2, m_z = 1/2\rangle$ и $|1/2, m_z = -1/2\rangle$. В § 40 мы эту задачу уже решали. По формуле (40.29) имеем:

$$\begin{aligned} |1/2, m_x = 1/2\rangle &= \\ &= 2^{-1/2}|1/2, m_z = 1/2\rangle + 2^{-1/2}|1/2, m_z = -1/2\rangle. \end{aligned} \quad (44.8)$$

Отсюда согласно (44.7) получаем $W_+ = W_- = 50\%$.

В а р и а н т 4. Спины всех частиц падающего пучка направлены вдоль вектора $\mathbf{n} = \{\sin\theta \cos\varphi, \sin\theta \sin\varphi, \cos\theta\}$, т. е. все частицы находятся в состоянии $|1/2, m_{\mathbf{n}} = 1/2\rangle$, углы θ и φ — любые. Такой вариант есть просто обобщение предыдущего случая, и способ решения здесь тот же: с помощью (40.26) разложим

волновую функцию $|1/2, m_n = 1/2\rangle$ по базисным

$$\begin{aligned} |1/2, m_n = 1/2\rangle &= \\ &= \cos(\theta/2)|1/2, m_z = 1/2\rangle + e^{i\varphi} \sin(\theta/2)|1/2, m_z = -1/2\rangle \end{aligned} \quad (44.9)$$

и отсюда согласно (44.7) получим

$$W_+ = \cos^2(\theta/2), \quad W_- = \sin^2(\theta/2). \quad (44.10)$$

Обратим внимание на то, что результаты нашего мысленного эксперимента в вариантах 2 и 3 совпали. Что это значит? Что совпадают начальные условия 2 и 3, или же что возможности предельного эксперимента недостаточны для обнаружения различия между этими двумя начальными условиями?

Размышления показывают, что правилен второй ответ, и можно предложить другой эксперимент, чувствительный к различию между начальными условиями 2 и 3. Для этого, не меняя начальных условий, заменим наш прибор Штерна–Герлаха другим, у которого «ось прибора» направлена не по оси z , а по оси x (образно говоря, повернем прибор на 90° вокруг оси y). Частицы, попадающие в этот новый прибор, тоже всегда направляются им по одному из двух характерных для него направлений, но здесь сортировка частиц производится уже по другому признаку: $m_x = \frac{1}{2}$ или $m_x = -\frac{1}{2}$. Обозначим соответствующие относительные интенсивности W'_+ и W'_- . Найдем их значения в вариантах 2 и 3.

Сразу видно, что в варианте 3 новый прибор направляет все частицы по одному направлению: $W'_+ = 100\%$, $W'_- = 0$. Обратимся к варианту 2. Каждая из частиц падающего пучка, находящаяся в состоянии $|1/2, m_z = 1/2\rangle$, имеет одинаковую вероятность выйти из прибора по направлению, соответствующему $m_x = 1/2$, и по направлению, соответствующему $m_x = -1/2$. То же справедливо для падающих частиц, находящихся в состоянии $|1/2, m_z = -1/2\rangle$. По условию между частицами, находящимися в состоянии $|1/2, m_z = 1/2\rangle$ и в состоянии $|1/2, m_z = -1/2\rangle$, нет никакой корреляции. Поэтому получаем $W'_+ = W'_- = 50\%$. Легко убедиться в том, что результат $W_+ = W_- = 50\%$ сохранится в варианте 2 при любой другой ориентации оси прибора. Таким образом, начальные условия 2 характеризуют неполяризованное состояние частиц во входном пучке; мы не можем указать в этом случае никакого выделенного направления в пространстве по отношению к спиновым свойствам рассматриваемой системы.

Итак, использование нескольких приборов Штерна–Герлаха с направленными по-разному осями показывает, что начальные условия в вариантах 2 и 3 различны. Это различие имеет очень глубокий характер. В варианте 3 состояние пучка на входе в прибор характеризуется некоторой определенной волновой функцией. Неважно, что в разных представлениях ее можно записать по-разному; мы подчеркиваем другое: в варианте 3 состояние каждой частицы на входе в прибор характеризуется одним, вполне определенным вектором состояния, здесь это $|1/2, m_x = 1/2\rangle$. В варианте 2 ситуация другая. Здесь начальные условия заданы так, что невозможно указать никакой одной волновой функции, которая описывала бы состояние всех частиц, попадающих в прибор; какого-либо определенного, единственного вектора начального состояния в варианте 2 нет.

§ 45. Спиновая матрица плотности

В лекции 7 было показано, как описывается состояние физической системы с помощью матрицы плотности. Частным случаем такого подхода является использование так называемой спиновой матрицы плотности, которая является матрицей по спиновым переменным или, вообще говоря, по переменным моментов количества движения системы. Ниже мы познакомимся с основными положениями этой теории.

1. Случай чистого состояния

Подобно тому как это было сделано в § 28, начнем со случая чистого спинового состояния. Пусть $\langle sm_s | \chi \rangle$ — спиновая волновая функция частицы (системы) со спином s . Спиновая матрица плотности такого состояния есть матрица размерности $(2s + 1) \times (2s + 1)$, а ее элементы вычисляются согласно (28.3) по формуле

$$\langle m_s | \hat{\rho} | m'_s \rangle = \langle sm_s | \chi \rangle \langle \chi | sm'_s \rangle. \quad (45.1)$$

В случае $s = \frac{1}{2}$ спиновая матрица плотности есть матрица второго порядка. Построим ее для нескольких конкретных случаев чистого спинового состояния, которые мы по другому поводу уже рассматривали раньше. Пусть сначала проекция спина частицы на ось z равна $\frac{1}{2}$. Такое состояние описывается волновой функцией (40.2), и, следовательно, матрица плотности имеет вид

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (45.2)$$

Если проекция спина равна $\frac{1}{2}$ по отношению к оси x , то аналогично предыдущему, используя (40.29), получаем

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}. \quad (45.3)$$

Наконец, если спин частицы направлен по вектору \mathbf{n} , ориентированному произвольно, то, подставляя в (45.1) волновую функцию (40.26), получаем

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ \sin \frac{\theta}{2} e^{i\varphi} \end{pmatrix} \times \left(\cos \frac{\theta}{2}, \sin \frac{\theta}{2} e^{-i\varphi} \right) = \\ &= \begin{pmatrix} \cos^2 \frac{\theta}{2} & \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\varphi} \\ \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} e^{i\varphi} & \sin^2 \frac{\theta}{2} \end{pmatrix}; \end{aligned} \quad (45.4)$$

здесь θ и φ — это полярный и азимутальный углы вектора \mathbf{n} . Очевидно, (45.2) и (45.3) есть частные случаи этого выражения. Легко проверить, что матрица плотности (45.4) удовлетворяет всем общим требованиям (28.6)–(28.8) и, кроме того, условию (29.25), которому должна удовлетворять матрица плотности чистого состояния.

2. Случай смешанного состояния

Построим спиновую матрицу плотности для специального случая, рассмотренного в п. 4 § 41. Волновая функция $\Psi_{ljm}(\mathbf{r}, \sigma)$, даваемая соотношением (41.31), описывает одновременно и движение частицы в пространстве, и ее спиновое состояние. Мы можем отнести этот случай к случаю, рассмотренному в § 30, когда волновая функция системы, состоящей из двух подсистем, не разбивается на произведение волновых функций этих подсистем. Роль обобщенной координаты ξ_1 первой подсистемы играет пространственная координата частицы \mathbf{r} , роль обобщенной координаты ξ_2 второй подсистемы — спиновая переменная σ . Согласно общему правилу (30.12) спиновая матрица плотности состояния, описываемого волновой функцией (41.31), строится следующим образом:

$$\langle \sigma | \hat{\rho} | \sigma' \rangle = \int \Psi_{ljm}(\mathbf{r}, \sigma) \Psi_{ljm}^*(\mathbf{r}, \sigma') d^3\mathbf{r}. \quad (45.5)$$

Учитывая ортонормированность пространственных волновых функций $\varphi_{ljm_l}(\mathbf{r})$, заметим, что спиновая матрица плотности (45.5) диагональна. Пользуясь (41.36) и (41.37), получим явные выражения спиновой матрицы плотности для соответствующих состояний:

$$\hat{\rho}_{l,j=l+\frac{1}{2},m} = \begin{pmatrix} \frac{l+1/2+m}{2l+1} & 0 \\ 0 & \frac{l+1/2-m}{2l+1} \end{pmatrix}; \quad (45.6)$$

$$\hat{\rho}_{l,j=l-\frac{1}{2},m} = \begin{pmatrix} \frac{l+1/2-m}{2l+1} & 0 \\ 0 & \frac{l+1/2+m}{2l+1} \end{pmatrix}. \quad (45.7)$$

Эти матрицы не удовлетворяют условию (29.25) $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$ (исключение — случай $j = l + \frac{1}{2}$, $m = \pm j$). Таким образом, состояние с определенным орбитальным l и полным j моментами частицы, а также с определенным значением проекции полного момента m на выделенную ось не является, вообще говоря, чистым спиновым состоянием.

3. Параметризация спиновой матрицы плотности

Выше мы построили спиновую матрицу плотности для системы со спином $\frac{1}{2}$ в некоторых конкретных случаях. Как выглядит такая матрица плотности

$$\hat{\rho} = \|\langle m_s | \hat{\rho} | m'_s \rangle\| = \begin{pmatrix} \langle \frac{1}{2} | \hat{\rho} | \frac{1}{2} \rangle & \langle \frac{1}{2} | \hat{\rho} | -\frac{1}{2} \rangle \\ \langle -\frac{1}{2} | \hat{\rho} | \frac{1}{2} \rangle & \langle -\frac{1}{2} | \hat{\rho} | -\frac{1}{2} \rangle \end{pmatrix} \quad (45.8)$$

в самом общем случае? Воспользуемся тем (см. упр. 10.9), что любую матрицу второго порядка можно разложить по четырем линейно независимым матрицам: \hat{I} (единичная матрица), $\hat{\sigma}_x$, $\hat{\sigma}_y$ и $\hat{\sigma}_z$ (три матрицы Паули),

$$\hat{\rho} = a(\hat{I} + P_x \hat{\sigma}_x + P_y \hat{\sigma}_y + P_z \hat{\sigma}_z). \quad (45.9)$$

Из условия $\text{Sp } \hat{\rho} = 1$ (соотношения (28.8), (29.3)) получаем $a = \frac{1}{2}$. Тогда, вводя вектор \mathbf{P} с компонентами P_x, P_y, P_z , запишем спиновую матрицу плотности $\hat{\rho}$ в виде

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2}(\hat{I} + \mathbf{P}\hat{\sigma}) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + P_z & P_x - iP_y \\ P_x + iP_y & 1 - P_z \end{pmatrix}. \quad (45.10)$$

Каков физический смысл вектора \mathbf{P} и какие ограничения на его величину накладывают общие условия, предъявляемые к матрице плотности? Для ответа на этот вопрос вычислим среднее значение вектора спина: частицы (системы) в состоянии, описываемом матрицей плотности (45.10):

$$\bar{\mathbf{s}} = \text{Sp}\{\hat{\rho}\hat{\mathbf{s}}\} = \frac{1}{2} \text{Sp}\{\hat{\rho}\hat{\mathbf{s}}\} = \frac{1}{2}\mathbf{P}. \quad (45.11)$$

Отсюда видно, что вектор \mathbf{P} указывает среднее направление спина частицы, а его величина $P = |\mathbf{P}|$ есть *степень поляризации* частицы. Из общих соображений ясно, что степень поляризации не может выходить за пределы

$$0 \leq P \leq 1. \quad (45.12)$$

Покажем, что только при этом условии матрица плотности (45.10) удовлетворяет общему требованию (29.23). Действительно,

$$\hat{\rho}^2 = \frac{1 + P^2}{4} \hat{I} + \frac{1}{2} \mathbf{P}\hat{\sigma} \quad (45.13)$$

и соответственно

$$\text{Sp } \hat{\rho}^2 = \frac{1}{2}(1 + P^2). \quad (45.14)$$

Условию $\text{Sp } \hat{\rho}^2 \leq 1$ отвечает неравенство (45.12).

Из (45.13) видно, что матрица плотности состояния, в котором степень поляризации частиц максимальна ($P = 1$), удовлетворяет соотношению $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$, которое есть критерий того, что состояние является чистым (см. (28.9)). Если задать направление вектора поляризации \mathbf{P} углами θ и φ , то при $|\mathbf{P}| = 1$ из (45.10) получаем

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + \cos \theta & \sin \theta \cdot e^{-i\varphi} \\ \sin \theta \cdot e^{i\varphi} & 1 - \cos \theta \end{pmatrix}, \quad (45.15)$$

что, естественно, совпадает с (45.4).

В противоположном случае, когда $P = 0$, спиновая матрица плотности пропорциональна единичной матрице:

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}. \quad (45.16)$$

Такая матрица инвариантна относительно любых унитарных преобразований и, в частности, относительно любых поворотов системы координат. Состояние, описываемое матрицей плотности (45.16), есть состояние *неполяризованной системы*: никакое направление в пространстве не выделено по отношению к любым спиновым характеристикам этого состояния. В промежуточном случае, когда $P < 1$, но $P > 0$, говорят о *частично поляризованной системе*.

Мы рассмотрели свойства спиновой матрицы плотности для системы со спином (моментом) $s = \frac{1}{2}$ и видим, что они полностью определяются вектором поляризации системы \mathbf{R} . Если момент системы больше $\frac{1}{2}$, то общая параметризация спиновой матрицы плотности оказывается более сложной, чем (45.10). Легко подсчитать, учитывая требование эрмитовости $\hat{\rho}$ и условие $\text{Sp } \hat{\rho} = 1$, что матрица $\hat{\rho}$ размерности $(2s + 1) \times (2s + 1)$ содержит $4s(s + 1)$ независимых вещественных параметров. При $s = \frac{1}{2}$ это число равно 3; здесь в качестве трех независимых параметров мы взяли три компоненты вектора поляризации P_x, P_y, P_z или три эквивалентные величины P, θ, φ . При $s = 1$ оно уже равно 8. Поэтому матрица плотности

$$\hat{\rho} = \frac{1}{3}\hat{I} + \frac{1}{2}\mathbf{P}\hat{\mathbf{S}}, \quad (45.17)$$

которую можно было бы построить по аналогии с (45.10), не соответствует при $s = 1$ самому общему случаю; в общем случае для описания спинового состояния системы со спином $s = 1$ недостаточно задать только вектор поляризации \mathbf{P} .

4. Собственные значения спиновой матрицы плотности

Согласно § 29 каждое смешанное состояние системы можно, рассматривать как некогерентную смесь чистых состояний, которые являются собственными состояниями статистического опе-

ратора; статистические веса этих чистых состояний равны соответствующим собственным значениям статистического оператора (матрицы плотности).

Найдем собственные значения ρ_n и соответствующие собственные функции ψ_n операторов (45.10), (45.15):

$$\rho_1 = \frac{1}{2}(1 + P), \quad \rho_2 = \frac{1}{2}(1 - P), \quad (45.18)$$

$$\psi_1 = -e^{-i\varphi} \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ \sin \frac{\theta}{2} \cdot e^{i\varphi} \end{pmatrix}, \quad \psi_2 = -e^{-i\varphi} \begin{pmatrix} \sin \frac{\theta}{2} \\ -\cos \frac{\theta}{2} \cdot e^{i\varphi} \end{pmatrix} \quad (45.19)$$

(здесь θ и φ — углы вектора \mathbf{P}). Сравнивая (45.19) с (40.26), видим, что собственные функции статистического оператора произвольного спинового состояния частицы со спином $\frac{1}{2}$ являются собственными функциями оператора проекции спина на вектор поляризации состояния \mathbf{P} : $\psi_1 = |1/2, \mathbf{s}_P = 1/2\rangle$, $\psi_2 = |1/2, \mathbf{s}_P = -1/2\rangle$.

В частном случае $P = 0$ из (45.18) имеем

$$\rho_1 = \rho_2 = \frac{1}{2}, \quad (45.20)$$

т. е. статистические веса обоих чистых состояний одинаковы. Однако в этом случае функций (45.19) не могут быть использованы в качестве собственных функций $\hat{\rho}$, поскольку углы θ и φ не определены. Легко видеть, что любой нетривиальный спинор является собственной функцией единичного оператора \hat{I} . Поэтому в отсутствие поляризации имеется полная неопределенность в выборе тех чистых состояний, из которых построено смешанное состояние ($\hat{\rho} = 1/2\hat{I}$).

5. Еще раз об опыте Штерна–Герлаха

С помощью спиновой матрицы плотности можно очень просто описать всевозможные ситуации в опыте Штерна–Герлаха. Пусть вектор $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z) = (\sin \theta \cos \Phi, \sin \theta \sin \Phi, \cos \theta)$ задает направление оси прибора. Найдем распределение $W(s_n)$ проекции спина частицы на это направление при условии, что

частицы, попадающие в прибор, описываются матрицей плотности $\hat{\rho}$. Согласно (29.14) искомое распределение вероятностей дается формулой

$$W(s_n) = \text{Sp}(\hat{\rho}\hat{P}_{s_n}), \quad (45.21)$$

где

$$\hat{P}_{s_n} = |s, s_n\rangle\langle s, s_n| \quad (45.22)$$

есть оператор проектирования на состояние $|s, s_n\rangle$, являющееся собственным состоянием оператора проекции спина на направление \mathbf{n} .

Пусть $s = \frac{1}{2}$. Тогда согласно (40.26) имеем

$$\begin{aligned} |1/2, S_n = 1/2\rangle &= \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ \sin \frac{\theta}{2} \cdot e^{i\Phi} \end{pmatrix}, \\ |1/2, S_n = -1/2\rangle &= \begin{pmatrix} \sin \frac{\theta}{2} \\ -\cos \frac{\theta}{2} \cdot e^{i\Phi} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (45.23)$$

Следовательно,

$$\hat{P}_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} \cos^2 \frac{\theta}{2} & \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} e^{-i\Phi} \\ \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} e^{i\Phi} & \sin^2 \frac{\theta}{2} \end{pmatrix}, \quad (45.24)$$

$$\hat{P}_{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} \sin^2 \frac{\theta}{2} & -\sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\Phi} \\ -\sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} e^{i\Phi} & \cos^2 \frac{\theta}{2} \end{pmatrix}. \quad (45.25)$$

Подставляя (45.24) и (45.25), а также (45.10) в (45.21), находим

$$W(\pm 1/2) = \frac{1}{2}(1 \pm \mathbf{P}\mathbf{n}). \quad (45.26)$$

Рассмотрим частные случаи.

(А) $\mathbf{P} \perp \mathbf{n}$. В этом случае

$$W(\pm 1/2) = \frac{1}{2} \quad (45.27)$$

при любом P (в частности, при $\mathbf{P} \perp \mathbf{n}$ результат не зависит от того, в чистом или смешанном состоянии находятся частицы).

(Б) $\mathbf{P} \parallel \mathbf{n}$. В этом случае

$$W(\pm 1/2) = \frac{1}{2}(1 \pm P). \quad (45.28)$$

При $P = 1$, т. е. для чистого состояния, имеем

$$W(+1/2) = 1, \quad W(-1/2) = 0, \quad (45.29)$$

т. е. на выходе имеется только один пучок.

(В) $P = 0$. Имеем для любого \mathbf{n}

$$W(\pm 1/2) = \frac{1}{2}. \quad (45.30)$$

Сравним полученные результаты с результатами мысленных экспериментов, рассмотренных в § 44.

В варианте 1 рассматривался случай, когда все частицы имели определенное значение $m_z = \frac{1}{2}$ проекции спина на ось прибора. Это значит, что частицы находились в чистом состоянии; модуль вектора поляризации каждой из этих частиц есть $P = 1$, причем $\mathbf{P} \parallel \mathbf{n}$. Следовательно, это есть случай (Б). Результат (45.29), конечно, совпадает с результатом варианта 1.

В варианте 2 рассматривался случай, когда половина частиц находилась в чистом состоянии с $m_z = +\frac{1}{2}$, а половина — в чистом состоянии с $m_z = -\frac{1}{2}$. Поэтому результат опыта Штерна — Герлаха $W(+1/2) = W(-1/2) = \frac{1}{2}$ получался путем простого сложения результатов двух последовательно проводимых опытов: сперва с частицами, имеющими $m_z = +\frac{1}{2}$, а затем с частицами, имеющими $m_z = -\frac{1}{2}$. Легко видеть, что тот же результат получается из (45.26), если для $P = 1$ считать, что в первом случае P параллельно, а во втором — антипараллельно \mathbf{n} .

Варианту 3 соответствует $P = 1$, $\mathbf{P} \perp \mathbf{n}$. Результат совпадает с (45.27).

Варианту 4 соответствует $P = 1$, $\mathbf{Pn} = \cos \theta$, где θ — угол между «направлением» спина частицы и осью прибора. Согласно (45.26) в этом случае имеем

$$W(+1/2) = \cos^2 \frac{\theta}{2}, \quad W(-1/2) = \sin^2 \frac{\theta}{2}, \quad (45.31)$$

что, конечно, совпадает с (44.10).

Далее рассмотрим вариант, когда спин половины всех частиц «направлен» под углом θ к оси прибора, а спин другой половины частиц имеет противоположное направление (это есть обобщение варианта 2). Тогда из (45.31) получаем

$$W(+1/2) = \frac{1}{2} \left(\cos^2 \frac{\theta}{2} + \cos^2 \frac{\pi - \theta}{2} \right) = \frac{1}{2},$$

$$W(-1/2) = \frac{1}{2} \left(\sin^2 \frac{\theta}{2} + \sin^2 \frac{\pi - \theta}{2} \right) = \frac{1}{2},$$

т. е.

$$W(+1/2) = W(-1/2) = \frac{1}{2}. \quad (45.32)$$

Мы видим, что вне зависимости от направления θ интенсивности обоих выходных пучков одинаковы.

Этот вариант интересно сравнить со случаем (B), поскольку в этом случае интенсивности пучков на выходе тоже одинаковы при любой ориентации оси прибора Штерна–Герлаха. Смешанное состояние частицы с $P = 0$ экспериментально неотличимо от ансамбля частиц, половина из которых находится в чистом состоянии с определенным значением проекции спина на некоторое произвольное направление, а другая половина находится в чистом состоянии с противоположным направлением спина. Следовательно, такой ансамбль частиц может служить моделью смешанного состояния с $P = 0$. Нетрудно видеть, что существует бесконечное множество таких моделей. Например 25 % частиц полностью поляризовано по оси z , 25 % — против оси z , 25 % полностью поляризовано по оси x , 25 % — против оси x . Все спиновые свойства таких моделей исчерпывающим образом описываются матрицей плотности смешанного состояния (45.16), а именно $\hat{\rho} = \frac{1}{2}\hat{I}$.

Упражнения к лекции 12

12.1. Пучок частиц со спином $\frac{1}{2}$, находящихся в состоянии с проекцией спина на ось z , равной $m_z = +\frac{1}{2}$, попадает в анализатор, состоящий из двух последовательно расположенных приборов Штерна–Герлаха. Первый из них пропускает только те частицы, которые имеют проекцию спина на ось x , равную $m_x = +\frac{1}{2}$, а второй сортирует их по величине проекции спина на ось z . Сколько пучков будет на выходе из анализатора и

каковы будут их интенсивности по отношению к интенсивности входного пучка? Что изменится, если поменять местами приборы анализатора?

12.2. Две частицы со спином $\frac{1}{2}$ находятся в состоянии $|SM_S\rangle$ с определенными значениями суммарного спина и его проекции на ось z . Найти спиновую матрицу плотности первой частицы в каждом из состояний $|SM_S\rangle$.

12.3. Две частицы со спинами $s_1 = 1$ и $s_2 = \frac{1}{2}$ находятся в состоянии $|SM_S\rangle$ с определенными значениями суммарного спина и его проекции на ось z . Найти спиновую матрицу плотности первой частицы в состоянии $|SM_S\rangle = |3/2\ 1/2\rangle$. При каких значениях S и M_S спиновое состояние первой частицы является чистым?

12.4. Спины двух электронов антипараллельны. Найти матрицу плотности суммарного спина системы.

12.5. Рассмотреть прецессию собственного магнитного момента электрона в постоянном магнитном поле, если в начальный момент состояние спина электрона описывается матрицей плотности (45.10).

Раздел 3

ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ СТАЦИОНАРНЫХ ЗАДАЧ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

ЛЕКЦИЯ 13

Точное решение уравнения Шредингера возможно только для некоторых простейших потенциальных полей, соответствующих идеализированным системам. При исследовании реальных атомных и ядерных систем приходится прибегать к приближенным методам вычисления собственных значений и собственных функций гамильтониана. В последнее время большое значение приобретают численные методы решения задач квантовой механики с использованием вычислительных машин. В этом же разделе мы рассмотрим только некоторые аналитические методы приближенного решения уравнения Шредингера, причем ограничимся случаем гамильтонианов с чисто дискретным спектром.

§ 46. Вариационный метод

1. Вариационный принцип

Рассмотрим функционал

$$J(\psi, \psi^*) = \int \psi^*(\xi) \hat{H} \psi(\xi) d\xi, \quad (46.1)$$

где \hat{H} — гамильтониан системы, $\psi(\xi)$ — произвольная функция из пространства состояний L_2 . Покажем, что экстремали этого

функционала при дополнительном условии нормировки

$$\int \psi^*(\xi)\psi(\xi)d\xi = 1 \quad (46.2)$$

совпадают с нормированными решениями стационарного уравнения Шредингера

$$\widehat{H}\psi = E\psi. \quad (46.3)$$

Действительно, необходимым условием экстремальности функционала (46.1) при дополнительном условии (46.2) является равенство нулю вариации:

$$\delta(J(\psi, \psi^*) - \lambda \int \psi^*(\xi)\psi(\xi) d\xi) = 0, \quad (46.4)$$

λ — неопределенный множитель Лагранжа. Раскрывая это условие, получаем

$$\begin{aligned} \int \delta\psi^*(\xi)\widehat{H}\psi(\xi) d\xi + \int \psi^*(\xi)\widehat{H}\delta\psi(\xi) d\xi - \\ - \lambda \int \delta\psi^*(\xi)\psi(\xi) d\xi - \lambda \int \psi^*(\xi)\delta\psi(\xi) d\xi = 0. \end{aligned}$$

Используя эрмитовость гамильтониана, приводим это уравнение к виду

$$\int \delta\psi^*(\xi)(\widehat{H}\psi - \lambda\psi) d\xi + \int \delta\psi(\widehat{H}^*\psi^* - \lambda\psi^*) d\xi = 0.$$

Поскольку это равенство должно выполняться при произвольных независимых вариациях $\delta\psi^*$ и $\delta\psi$, получаем

$$\widehat{H}\psi = \lambda\psi, \quad \widehat{H}^*\psi^* = \lambda\psi^*.$$

Эти уравнения эквивалентны, так как $\lambda^* = \lambda$ в силу вещественности всех собственных значений эрмитова оператора.

Вводя обозначение $\lambda \equiv E$, получаем стационарное уравнение Шредингера (46.3)

$$\widehat{H}\psi = E\psi.$$

Таким образом, решение поставленной вариационной задачи на условный экстремум эквивалентно решению уравнения Шредингера.

Покажем, что абсолютный минимум функционала $J(\psi, \psi^*)$ при дополнительном условии (46.2) совпадает с энергией основного состояния системы E_0 .

Выше мы предположили, что гамильтониан \hat{H} имеет чисто дискретный спектр:

$$\hat{H}\varphi_n = E_n\varphi_n, \quad \langle \varphi_n | \varphi_m \rangle = \delta_{nm}. \quad (46.5)$$

Тогда множество собственных функций $\{\varphi_n\}_{0\infty}$ является полным набором, а поэтому любую функцию $\psi \in L_2$ можно представить в виде

$$\psi(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \varphi_n(\xi). \quad (46.6)$$

Из условия нормировки $\|\psi\| = 1$ следует, что

$$\sum_{n=0}^{\infty} |a_n|^2 = 1. \quad (46.7)$$

Тогда $J(\psi, \psi^*)$ можно представить в виде

$$\begin{aligned} J(\psi, \psi^*) &= \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_{nm} a_n^* a_m \langle \varphi_n | \hat{H} | \varphi_m \rangle = \\ &= \sum_{nm} a_n^* a_m E_m \delta_{nm} = \sum_{n=0}^{\infty} E_n |a_n|^2. \end{aligned} \quad (46.8)$$

Поскольку $E_n \geq E_0$ ($n = 0, 1, 2, \dots$), получаем

$$J(\psi, \psi^*) \geq \sum_{n=0}^{\infty} E_0 |a_n|^2 = E_0,$$

т. е.

$$J(\psi, \psi^*) \geq E_0. \quad (46.9)$$

Следовательно, абсолютный минимум $J(\psi, \psi^*)$ совпадает с E_0 .

Предположим, что собственная функция основного состояния $\psi = \varphi_0$ найдена. Тогда для определения E_1 и φ_1 надо найти абсолютный минимум функционала $J(\psi, \psi^*)$ при двух дополнительных условиях:

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1, \quad \langle \varphi_0 | \psi \rangle = 0.$$

Первое из них выражает требование нормировки, а второе — требование ортогональности ψ к функции основного состояния. В силу этого последнего условия в разложении (46.6) имеем $a_0 = 0$. Поэтому условие нормировки (46.7) принимает вид

$$\sum_{n=1}^{\infty} |a_n|^2 = 1.$$

При этом для функционала $J(\psi, \psi^*)$ в соответствии с (46.8) получаем

$$J(\psi, \psi^*) = \sum_{n=1}^{\infty} E_n |a_n|^2 \geq \sum_{n=1}^{\infty} = E_1 |a_n|^2 = E_1,$$

т. е.

$$J(\psi, \psi^*) \geq E_1. \quad (46.10)$$

Аналогичное рассмотрение показывает, что для определения энергии n -го уровня E_n надо найти абсолютный минимум функционала (46.1) при $(n+1)$ -м дополнительном условии:

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1, \quad \langle \varphi_i | \psi \rangle = 0 \quad (i = 0, 1, 2, \dots, n-1). \quad (46.11)$$

2. Вариационный метод Ритца

Решение поставленной вариационной задачи позволяет получить точное решение уравнения Шредингера. Для приближенного решения уравнения вариационным методом минимум функционала $J(\psi, \psi^*)$ ищется не во всем пространстве L_2 , а только в его некотором небольшом подпространстве. Например, в качестве этого подпространства можно взять множество квадратично-интегрируемых функций определенного аналитического вида с несколькими параметрами $\alpha, \beta, \dots, \mu$:

$$\psi(\xi; \alpha, \beta, \dots, \mu).$$

Тогда функционал $J(\psi, \psi^*)$ превращается в функцию этих параметров:

$$J(\psi, \psi^*) = J(\alpha, \beta, \dots, \mu), \quad (46.12)$$

и задача сводится к нахождению минимума этой функции при дополнительном условии нормировки. Необходимое условие минимума приводит к системе уравнений:

$$\partial F / \partial \alpha = 0, \quad \partial F / \partial \beta = 0, \quad \dots, \quad \partial F / \partial \mu = 0, \quad (46.13)$$

где

$$F(\alpha, \beta, \dots, \mu) = J(\alpha, \beta, \dots, \mu) - E\langle\psi|\psi\rangle. \quad (46.14)$$

Этот метод приближенного решения вариационной задачи называется *прямым вариационным методом Рунца*.

Выбор «пробной» функции $\psi(\xi; \alpha, \beta, \dots, \mu)$ базируется на качественном анализе с учетом симметрии задачи. В случае удачного выбора этой функции хорошая точность окончательного результата может быть получена при использовании небольшого количества параметров.

3. Пример: основное состояние атома гелия

В качестве примера использования вариационного метода найдем энергию и волновую функцию основного состояния двух-электронного атома, в частности атома гелия. Гамильтониан этой системы, состоящей из двух электронов с зарядом e и массой μ и ядра с зарядом $Z|e|$, запишем в виде

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2\mu} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{|r_1 - r_2|}, \quad (46.15)$$

где r_1, r_2 — координаты электронов относительно ядра, $\hat{\mathbf{p}}_1, \hat{\mathbf{p}}_2$ — операторы их импульсов.

Пробную функцию возьмем в виде

$$\psi(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2; \beta) = \psi_1(\hat{\mathbf{r}}_1; \beta)\psi_2(\hat{\mathbf{r}}_2; \beta), \quad (46.16)$$

где

$$\psi_i(\hat{\mathbf{r}}_i; \beta) = \frac{\beta^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi a^3}} \exp\left(-\frac{\beta}{a} r_i\right), \quad a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}, \quad (46.17)$$

волновая функция основного состояния одноэлектронного атома, заряд ядра которого есть $\beta|e|$, а β играет роль вариационного параметра. Нетрудно видеть, что функция (46.16) при $\beta = Z$ является собственной функцией гамильтониана (46.15), если из него исключить последний член, описывающий взаимодействие электронов друг с другом. Энергия этого состояния есть

$$E_0 = -Z^2 \varepsilon_0, \quad \varepsilon_0 = \mu e^4 / \hbar^2. \quad (46.18)$$

В нашей вариационной задаче параметр β эффективно учитывает отталкивание электронов друг от друга, а поэтому следует ожидать, что его значение должно быть меньше Z .

Функционал (46.14) в нашем случае принимает вид

$$F(\beta) = F_1(\beta) + F_2(\beta) + F_3(\beta) - E, \quad (46.19)$$

где

$$F_1(\beta) = \frac{1}{2\mu} \langle \psi | \hat{\mathbf{p}}_1^2 + \hat{\mathbf{p}}_2^2 | \psi \rangle = \frac{1}{\mu} \langle \varphi_1 | \hat{\mathbf{p}}_1^2 | \varphi_1 \rangle, \quad (46.20)$$

$$F_2(\beta) = -Ze^2 \left\langle \psi \left| \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right| \psi \right\rangle = -2Ze^2 \left\langle \psi_1 \left| \frac{1}{r_1} \right| \psi_1 \right\rangle, \quad (46.21)$$

$$F_3(\beta) = e^2 \left\langle \psi \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \psi \right\rangle. \quad (46.22)$$

Здесь мы воспользовались тем, что функции (46.17) нормированы на единицу при любом положительном значении параметра β .

Первый член $F_1(\beta)$ есть среднее значение кинетической энергии электронов. Второй член $F_2(\beta)$ является средним значением потенциальной энергии взаимодействия электронов с ядром, а последний член $F_3(\beta)$ — средним значением энергии взаимодействия электронов друг с другом.

Приступаем к вычислению матричных элементов. При вычислении $F_1(\beta)$ удобно воспользоваться соотношением

$$\langle \psi_1(r) | \hat{\mathbf{p}}_1^2 | \psi_1(r) \rangle = \langle \hat{\mathbf{p}}_1 \psi_1 | \hat{\mathbf{p}}_1 \psi_1 \rangle = \hbar \langle \partial \psi_1 / \partial r | \partial \psi_1 / \partial r \rangle.$$

Подставляя сюда (46.17), легко находим

$$F_1(\beta) = \beta^2 \varepsilon_0. \quad (46.23)$$

Используя (46.21), получим

$$F_2(\beta) = -2\beta Z \varepsilon_0. \quad (46.24)$$

Для вычисления матричного элемента (46.22) разложим его оператор по сферическим функциям (см. (Д7.20)):

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \begin{cases} \frac{4\pi}{r_1} \sum_{lm} \frac{1}{2l+1} \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^l Y_{lm}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{lm}(\theta_2, \varphi_2) & \text{при } r_1 > r_2, \\ \frac{4\pi}{r_2} \sum_{lm} \frac{1}{2l+1} \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^l Y_{lm}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{lm}(\theta_2, \varphi_2) & \text{при } r_1 < r_2, \end{cases} \quad (46.25)$$

где (θ_1, φ_1) — направление вектора \mathbf{r}_1 , (θ_2, φ_2) — направление вектора \mathbf{r}_2 , и воспользуемся ортонормированностью сферических функций.

Окончательно получаем

$$F_3(\beta) = \frac{5}{8}\beta\varepsilon_0. \quad (46.26)$$

Подставляя (46.23), (46.24), (46.26) в (46.19), находим

$$F(\beta) = (\beta^2 - 2\beta(Z - 5/16))\varepsilon_0 - E. \quad (46.27)$$

Из условия экстремума

$$\partial F(\beta)/\partial\beta = 0 \quad (46.28)$$

получаем

$$\beta = (Z - 5/16). \quad (46.29)$$

Используя это значение вариационного параметра, находим согласно (46.9) энергию основного состояния атома гелия

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = F_1(\beta) + F_2(\beta) + F_3(\beta) = -\beta^2\varepsilon_0. \quad (46.30)$$

Мы видим, что, как и предполагалось, $\beta < Z$, а энергия основного состояния атома гелия больше энергии, которая была бы в отсутствие взаимодействия между электронами. Подставляя (46.29) в (46.16), найдем волновую функцию состояния. Заметим, что параметр β играет роль эффективного заряда ядра.

§ 47. Адиабатическое приближение

Адиабатическое приближение используется при рассмотрении физических систем, состоящих из двух подсистем 1 и 2, средние скорости движения которых существенно различны. Примером такой системы может служить молекула, состоящая из ядер и электронов. Масса ядра в тысячи раз превосходит массу электрона, и ядра в среднем движутся значительно медленнее электронов. Представим гамильтониан системы в виде

$$\hat{H}(\xi_1, \xi_2) = \hat{H}_1(\xi_1) + \hat{H}_2(\xi_2) + \hat{V}(\xi_1, \xi_2), \quad (47.1)$$

где $\hat{H}(\xi_1)$ — гамильтониан медленной подсистемы 1, характеризующейся координатами ξ_1 , $\hat{H}_2(\xi_2)$ — гамильтониан быстрой подсистемы 2, $\hat{V}(\xi_1, \xi_2)$ — потенциальная энергия взаимодействия

подсистем. Стационарные состояния системы определяются уравнением Шредингера

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (47.2)$$

Рассмотрим уравнение

$$\hat{H}_0\varphi_n(\xi_2, \xi_1) = \varepsilon_n(\xi_1)\varphi_n(\xi_2; \xi_1), \quad \hat{H}_0 = \hat{H}_2(\xi_2) + \hat{V}(\xi_1, \xi_2), \quad (47.3)$$

в котором координаты ξ_1 медленной подсистемы играют роль параметров. Это уравнение определяет энергии $\varepsilon_n(\xi_1)$ и волновые функции $\varphi_n(\xi_2, \xi_1)$ стационарных состояний быстрой подсистемы при фиксированных значениях координат ξ_1 медленной подсистемы. Если решения этого уравнения найдены, решения уравнения (47.2) можно искать в виде

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) = \sum_n \Phi_n(\xi_1)\varphi_n(\xi_2; \xi_1). \quad (47.4)$$

Подставим (47.4) в уравнение (47.2), умножим обе части уравнения на $\varphi_m^*(\xi_2; \xi_1)$ и проинтегрируем по ξ_2 , принимая во внимание (47.3) и ортонормированность функций $\varphi_n(\xi_2; \xi_1)$. В результате приходим к системе уравнений

$$(\hat{H}_1(\xi_1) + \varepsilon_m(\xi_1) - E)\Phi_m(\xi_1) = Q_m, \quad (47.5)$$

где

$$Q_m = \hat{H}_1(\xi_1)\Phi_m(\xi_1) - \sum_n \int \varphi_m^*(\xi_2; \xi_1)\hat{H}_1(\xi_1)\Phi_n(\xi_1)\varphi_n(\xi_2; \xi_1) d\xi_2. \quad (47.6)$$

Система уравнений (47.5) эквивалентна исходному уравнению Шредингера (47.2). Если правые части от этих уравнений могут считаться малыми, систему можно решать методом последовательных приближений. В нулевом приближении, когда отлагается равным нулю, получаем

$$(\hat{H}_1(\xi_1) + \varepsilon_m(\xi_1))\Phi_{m\nu}(\xi_1) = E_{m\nu}\Phi_{m\nu}(\xi_1). \quad (47.7)$$

Это приближение называется адиабатическим. В этом приближении система уравнений (47.5) распадается на независимые уравнения, каждое из которых определяется каким-либо собственным значением $\varepsilon_m(\xi_1)$ гамильтониана \hat{H}_0 . При этом волновая функция системы согласно (47.4) есть

$$\Psi_{m\nu}(\xi_1, \xi_2) = \Phi_{m\nu}(\xi_1)\varphi_m(\xi_2; \xi_1), \quad (47.8)$$

т. е. каждому состоянию движения $\varphi_m(\xi_2; \xi_1)$ быстрой подсистемы соответствуют состояния движения $\Psi_{m\nu}(\xi_1, \xi_2)$ всей системы, различающиеся квантовыми числами ν . Уравнение (47.7) имеет вид уравнения Шредингера для функции $\Phi_{m\nu}(\xi_1)$, причем $\varepsilon_m(\xi_1)$ играет роль потенциальной энергии, а $E_{m\nu}$ есть энергия стационарного состояния всей системы.

В § 57 мы получим в адиабатическом приближении уравнения для нахождения стационарных состояний простейшей молекулы H_2^+ .

§ 48. Квазиклассическое приближение

Это приближение позволяет сформулировать метод приближенного решения уравнения Шредингера, основанный на использовании малости постоянной Планка \hbar .

Рассмотрим одномерное движение частицы в поле с потенциальной энергией $V(x)$. Соответствующее стационарное уравнение Шредингера имеет вид

$$\psi''(x) + (2\mu/\hbar^2)(E - V(x))\psi(x) = 0. \quad (48.1)$$

Будем искать его решение в виде

$$\psi(x) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\sigma(x)\right), \quad (48.2)$$

где $\sigma(x)$ — некоторая функция, имеющая размерность действия. Будем ее называть фазовой функцией. Подставляя (48.2) в (48.1), получаем для нее уравнение

$$(\sigma')^2 - i\hbar\sigma'' - p^2(x) = 0, \quad (48.3)$$

где

$$p(x) \equiv [2\mu(E - V(x))]^{\frac{1}{2}} \quad (48.4)$$

есть классический импульс частицы с массой μ , находящейся в точке x . Это неоднородное нелинейное дифференциальное уравнение, конечно, эквивалентно исходному уравнению Шредингера.

Предположим, что в некоторой задаче фазовую функцию можно представить в виде разложения по параметру \hbar/i :

$$\sigma(x) = \sigma_0(x) + (\hbar/i)\sigma_1(x) + (\hbar/i)^2\sigma_2(x) + \dots \quad (48.5)$$

Подставляя это разложение в уравнение (48.3) и приравнявая нулю коэффициенты при различных степенях \hbar , получаем систему уравнений для компонент фазовой функции

$$(\sigma'_0)^2 = p^2(x), \quad (48.6)$$

$$2\sigma'_0\sigma'_1 + \sigma''_0 = 0, \quad 2\sigma'_0\sigma'_2 + (\sigma'_1)^2 + \sigma''_1 = 0 \dots \quad (48.7)$$

Сравнивая (48.6) с (48.3), мы видим, что пренебрежение всеми компонентами фазовой функции, кроме $\sigma_0(x)$, соответствует пренебрежению в уравнении (48.3) членом $i\hbar\sigma''$. В свою очередь, это возможно, если выполняется неравенство

$$\hbar|\sigma''(x)| \ll (\sigma'(x))^2. \quad (48.8)$$

В этом случае

$$\sigma'(x) = \sigma'_0(x) = \pm p(x). \quad (48.9)$$

Подставляя это выражение в неравенство (48.8), приводим его к виду

$$\hbar|dp(x)/dx| \ll |p(x)|^2, \quad (48.10)$$

что с учетом (48.4) дает

$$\mu\hbar|dV(x)/dx| \ll |p(x)|^3. \quad (48.11)$$

Отсюда видно, что приближение (48.9) выполняется тем лучше, чем больше классический импульс частицы и чем плавнее изменяется потенциальная энергия.

Для $\sigma_0(x)$ из (48.9) получаем

$$\sigma_0(x) = \pm \int p(x) dx + C_0, \quad (48.12)$$

где C_0 — константа интегрирования. Поскольку в этом приближении фазовая функция не зависит от \hbar , можно сказать, что оно соответствует переходу к пределу $\hbar \rightarrow 0$, т. е. к классическому пределу.

Следующая компонента фазовой функции легко находится из (48.7) и (48.12):

$$\sigma_1(x) = -\frac{1}{2} \ln |p(x)| + C_1, \quad (48.13)$$

где C_1 — константа интегрирования.

Приближение, в котором учитываются члены не выше первого порядка по \hbar в разложении фазовой функции, называется *квазиклассическим*. Подставляя (48.12) и (48.13) в (48.5), получаем волновую функцию (48.2) в квазиклассическом приближении:

$$\psi(x) = \frac{A_1}{\sqrt{|p(x)|}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int p(x) dx\right) + \frac{A_2}{\sqrt{|p(x)|}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int p(x) dx\right), \quad (48.14)$$

где A_1 и A_2 — произвольные комплексные константы.

Найденное решение справедливо только в тех областях, где выполняется неравенство (48.11). В свою очередь, это неравенство во всяком случае не выполняется в окрестностях тех точек, в которых классический импульс частицы обращается в нуль:

$$p(x) = [2\mu(E - V(x))]^{\frac{1}{2}} = 0, \quad (48.15)$$

т. е. где полная энергия равняется потенциальной. Такие точки траектории частицы в классической механике называются точками поворота. Они отделяют область, доступную для классического движения, от области, где импульс $p(x)$ имеет мнимые значения и классическое движение невозможно. В этой последней области показатели экспонент квазиклассической волновой функции (48.14) имеют вещественные значения.

Для определения констант интегрирования A_1 и A_2 надо произвести сшивание всех ветвей функции $\psi(x)$, разделенных точками поворота. Поэтому необходимо иметь волновую функцию во всех окрестностях точек поворота. Если эти окрестности невелики, потенциальную энергию $V(x)$ можно аппроксимировать линейной функцией и найти точное решение уравнения Шредингера, выражающееся через функции Эйри.

Однако в математике разработан и другой метод решения уравнения Шредингера в случае, когда \hbar может считаться малым параметром. При этом отпадает необходимость по отдельности решать уравнение в окрестностях точек поворота и вне их, а затем сшивать полученные функции. Переходим к изложению этого метода.

Рассмотрим уравнение

$$y''(x) + \lambda r(x)y(x) = 0 \quad (48.16)$$

при больших положительных значениях параметра λ . Пусть функция $r(x)$ на некотором интервале может быть представлена в виде

$$r(x) = (x - a)^l \bar{r}(x), \quad (48.17)$$

где $l \geq -2$, а $\bar{r}(x)$ принимает либо только положительные, либо только отрицательные значения и имеет непрерывную вторую производную. Тогда при $\lambda \rightarrow +\infty$ решение уравнения (48.16) можно приближенно представить в виде¹

$$y(x) = \sqrt{\frac{\xi(x)}{\sqrt{\lambda|r(x)|}}} \times \begin{cases} AJ_\nu(\xi(x)) + BJ_{-\nu}(\xi(x)) & \text{при } r(x) \geq 0, \\ CI_\nu(\xi(x)) + DK_\nu(\xi(x)) & \text{при } r(x) \leq 0, \end{cases} \quad (48.18)$$

где A, B, C, D — произвольные комплексные константы,

$$\xi(x) \equiv \left| \int_a^x \sqrt{\lambda|r(\eta)|} d\eta \right|, \quad \nu = \frac{1}{l+2}, \quad (48.19)$$

$J_\nu(z)$ — цилиндрическая функция Бесселя первого рода, $I_\nu(z)$ — функция Бесселя мнимого аргумента, $K_\nu(z)$ — функция Макдональда.

Применительно к нашему уравнению (48.1) имеем

$$\lambda = \frac{1}{\hbar^2}, \quad r(x) = p^2(x) = 2\mu(E - V(x)), \quad (48.20)$$

$$\xi(x) = \frac{1}{\hbar} \left| \int_a^x |p(\eta)| d\eta \right|. \quad (48.21)$$

Пусть $x = a$ есть точка поворота:

$$E = V(a), \quad V'(a) \neq 0. \quad (48.22)$$

В окрестности этой точки функция $r(x)$ имеет вид (48.17) с $l = 1$, чему соответствует $\nu = \frac{1}{3}$.

Применим рассмотренный метод решения уравнения Шредингера для нахождения волновой функции связанного стационарного состояния частицы, движущейся с энергией E в одномерной потенциальной яме $V(x)$ (рис. 12).

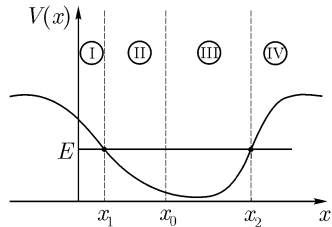


Рис. 12. Точки поворота при движении в одномерной потенциальной яме.

¹См.: Никифоров А.Ф., Уваров В.Б. Специальные функции математической физики. — М.: Наука, 1978, § 15.

Поскольку в этом случае имеются две точки поворота x_1 и x_2 , разделим интервал (x_1, x_2) на два интервала точкой x_0 так, чтобы в каждом интервале было по одной точке поворота и можно было представить функцию $r(x)$ в виде (48.17). Конечно, окончательный результат не должен зависеть от того, где именно между точками поворота находится точка x_0 , лишь бы она не лежала слишком близко от них. Таким образом, получаем четыре интервала: (I) $-\infty < x \leq x_1$, (II) $x_1 \leq x \leq x_0$, (III) $x_0 \leq x \leq x_2$, (IV) $x_2 \leq x < \infty$.

Запишем решение (48.18) для каждой из этих областей и найдем константы путем сшивания полученных функций на границах.

Для области (I) имеем

$$a = x_1, \quad r(x) \leq 0. \quad (48.23)$$

Используя (48.18), находим

$$\psi_1(x) = \sqrt{\frac{|\xi(x)|}{|p(x)|/\hbar}} (CI_{1/3}(\xi(x)) + DK_{1/3}(\xi(x))). \quad (48.24)$$

Рассмотрим асимптотику этой функции при $x \rightarrow -\infty$. Для этого воспользуемся известными асимптотиками функций $I_\nu(z)$ и $K_\nu(z)$:

$$I_\nu(z) \approx \frac{s^z}{\sqrt{2\pi z}}, \quad (48.25)$$

$$K_\nu(z) \approx \sqrt{\frac{\pi}{2z}} e^{-z} \quad \text{при } z \rightarrow \infty. \quad (48.26)$$

Поскольку при $x \rightarrow -\infty$ имеем согласно (48.21) $\xi(x) \rightarrow +\infty$, для обеспечения квадратичной интегрируемости функции $\psi_1(x)$ надо положить

$$C = 0. \quad (48.27)$$

Следовательно,

$$\psi_1(x) = D \sqrt{\frac{|\xi(x)|}{|p(x)|/\hbar}} K_{1/3}(\xi(x)). \quad (48.28)$$

При $x \rightarrow -\infty$ получаем

$$\psi_1(x) = D \sqrt{\frac{\pi\hbar/2}{|p(x)|}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_1} |p(\eta)| d\eta\right). \quad (48.29)$$

Сравнивая (48.29) с (48.14), видим, что асимптотика найденного решения согласуется с квазиклассическим решением.

Теперь рассмотрим область (II):

$$a = x_1, \quad a \leq x < x_0. \quad (48.30)$$

Согласно (48.17) получаем

$$\bar{r}(x) > 0. \quad (48.31)$$

Следовательно,

$$\psi_{II}(x) = \sqrt{\frac{\xi(x)}{|p(x)|/\hbar}} (AJ_{1/3}(\xi(x)) + BJ_{-1/3}(\xi(x))). \quad (48.32)$$

Произведем сшивание $\psi_I(x)$ и $\psi_{II}(x)$ в точке поворота $x = x_1$. Поскольку $p(x_1) = 0$, удобно воспользоваться разложениями всех функций в окрестности этой точки:

$$|p(x)| \approx \sqrt{2\mu|V'(a)| \cdot |x - a|}, \quad x \rightarrow a, \quad (48.33)$$

$$\xi(x) \approx \frac{2}{3} \frac{\sqrt{2\mu|V'(a)|}}{\hbar} |x - a|^{3/2}.$$

Используя известные представления при $z \rightarrow 0$

$$J_\nu(z) \approx \frac{(z/2)^\nu}{\Gamma(1+\nu)}, \quad I_\nu(z) \approx \frac{(z/2)^\nu}{\Gamma(1+\nu)} \quad (48.34)$$

и определение

$$K_\nu(z) = \frac{\pi}{2 \sin \pi\nu} (I_{-\nu}(z) - I_\nu(z)), \quad (48.35)$$

при $z \rightarrow 0$ получаем

$$K_\nu(z) \approx \frac{\pi}{2 \sin \pi\nu} \left(\frac{(z/2)^{-\nu}}{\Gamma(1-\nu)} - \frac{(z/2)^\nu}{\Gamma(1+\nu)} \right). \quad (48.36)$$

Подставляя (48.33), (48.34), (48.36) в (48.28) и (48.32), находим при $x \rightarrow a$

$$\psi_I(x) \approx D \frac{\pi \sqrt{2/3}}{2 \sin \pi/3} \left(\frac{(\alpha/3)^{-1/3}}{\Gamma(2/3)} - \frac{(\alpha/3)^{1/3}}{\Gamma(4/3)} |x - a| \right), \quad (48.37)$$

$$\psi_{II}(x) \approx A \frac{\sqrt{2/3}(\alpha/3)^{1/3}}{\Gamma(4/3)} |x - a| + B \frac{\sqrt{2/3}(\alpha/3)^{-1/3}}{\Gamma(2/3)},$$

где

$$\alpha = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2\mu|V'(a)|}.$$

Сшивая эти две функции в точке $x = a$, получаем

$$A = B = D \frac{\pi}{3^{1/2}}. \quad (48.38)$$

Следовательно,

$$\psi_{II}(x) = A \sqrt{\frac{\xi(x)}{|p(x)|/\hbar}} (J_{1/3}(\xi(x)) + J_{-1/3}(\xi(x))). \quad (48.39)$$

Асимптотика этой функции имеет вид

$$\psi_{II}(x) \approx A \sqrt{\frac{6\hbar/\pi}{|p(x)|}} \sin\left(\xi(x) + \frac{\pi}{4}\right) \quad \text{при } x \rightarrow \infty, \quad (48.40)$$

так как

$$J_\nu(z) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \cos\left(z - \frac{\pi}{2}\nu - \frac{\pi}{4}\right) \quad \text{при } z \rightarrow \infty.$$

Этот результат согласуется с (48.14).

Производя аналогичные вычисления в областях (III) и (IV), найдем

$$\psi_{III}(x) = A \sqrt{\frac{\xi(x)}{|p(x)|/\hbar}} (J_{1/3}(\xi(x)) + J_{-1/3}(\xi(x))). \quad (48.41)$$

Предположим, что расстояние между точками поворота x_1 и x_2 достаточно велико, так что в точке x_0 функции $\psi_{II}(x)$ и $\psi_{III}(x)$

выходят на асимптотику:

$$\psi_{II}(x) \approx A \frac{\sqrt{6\hbar/\pi}}{\sqrt{p(x)}} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p(\eta) d\eta + \frac{\pi}{4}\right), \quad (48.42)$$

$$\psi_{III}(x) \approx \tilde{A} \frac{\sqrt{6\hbar/\pi}}{\sqrt{p(x)}} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_2} p(\eta) d\eta + \frac{\pi}{4}\right). \quad (48.43)$$

Сшивая эти функции в точке $x = x_0$, получаем:

$$A \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^{x_0} p(\eta) d\eta + \frac{\pi}{4}\right) - \tilde{A} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_0}^{x_2} p(\eta) d\eta + \frac{\pi}{4}\right) = 0,$$

$$A \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^{x_0} p(\eta) d\eta + \frac{\pi}{4}\right) + \tilde{A} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_0}^{x_2} p(\eta) d\eta + \frac{\pi}{4}\right) = 0.$$

Эта система однородных линейных уравнений имеет нетривиальные решения только в том случае, если ее определитель равен нулю:

$$\sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} p(\eta) d\eta + \frac{\pi}{2}\right) = 0. \quad (48.44)$$

Отсюда получаем

$$\int_{x_1}^{x_2} p(x) dx = \pi\hbar\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (48.45)$$

где согласно (48.4)

$$p(x) = [2\mu(E - V(x))]^{1/2}.$$

Это условие определяет энергии стационарных состояний системы в квазиклассическом приближении.

Заметим, что полученный результат, как и следовало ожидать, не зависит от x_0 .

Условие квантования (48.45) может быть распространено на случай системы с произвольным количеством N степеней свободы и имеет вид

$$\oint p dq = (2\pi\hbar)^N \left(n + \frac{1}{2}\right), \quad (48.46)$$

где интегрирование проводится по замкнутому контуру в классическом фазовом пространстве системы. Это есть правило квантования Бора – Зоммерфельда, предложенное еще до создания квантовой механики.

Условие (48.45) является частным случаем (48.46), когда $N = 1$, а контур интегрирования соответствует одномерному движению частицы с полной энергией E от точки x_1 до x_2 и обратно. Так же как (48.45), условие квантования (48.46) справедливо только в случае достаточно больших значений импульса, т. е. при больших значениях квантового числа n .

Из (48.46) видно, что при переходе от одного стационарного состояния к другому объем классического фазового пространства увеличивается на $(2\pi\hbar)^N$. Отсюда можно сделать вывод о том, что при больших значениях n количество связанных состояний системы равно объему ее фазового пространства, измеренному в единицах $(2\pi\hbar)^N$.

Упражнения к лекции 13

13.1. Найти вариационным методом энергии и волновые функции первых двух стационарных состояний частицы в одномерной яме

$$V(x) = C|x|,$$

где C — некоторая константа. В качестве пробной функции основного состояния использовать следующую:

$$\psi(x) = A \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{a}\right)^2\right),$$

где A — нормировочная константа, a — вариационный параметр.

13.2. Найти в квазиклассическом приближении волновую функцию основного состояния линейного гармонического осциллятора. Найти энергетический спектр.

13.3. То же для частицы в одномерной прямоугольной яме.

13.4. Молекулярный ион водорода представляет собой систему из двух протонов и электрона. Написать уравнение для волновой функции электрона при фиксированном расстоянии между протонами, движением которых пренебрегается.

ЛЕКЦИЯ 14

§ 49. Теория возмущений для стационарного уравнения Шредингера

1. Общие уравнения

Предположим, что гамильтониан системы можно представить в виде суммы двух эрмитовых операторов

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \widehat{V}, \quad (49.1)$$

причем \widehat{H}_0 имеет известный чисто дискретный спектр

$$\widehat{H}_0 \varphi_n = \varepsilon_n \varphi_n, \quad \langle \varphi_n \varphi_m \rangle \delta_{nm}, \quad (49.2)$$

а \widehat{V} — оператор «малого» взаимодействия, который называется *оператором возмущения*. \widehat{H}_0 обычно является гамильтонианом некоторой идеализированной задачи, допускающей точное решение, а оператор возмущения \widehat{V} является частью гамильтониана реальной системы, которая не учитывалась в идеализированной задаче. Задача теории возмущений состоит в получении формул, определяющих собственные значения и собственные функции полного гамильтониана \widehat{H} по известным собственным значениям ε_n и собственным функциям $\varphi_n(\xi)$ «невозмущенного» гамильтониана \widehat{H}_0 . При этом существенно используется «малость» возмущения, и решение представляется в виде ряда по малому параметру.

Введем вспомогательный оператор

$$\widehat{\mathcal{H}} = \widehat{H}_0 + \lambda \widehat{V}, \quad (49.3)$$

где λ — некоторый безразмерный параметр, принимающий значения из интервала

$$0 \leq \lambda \leq 1. \quad (49.4)$$

Найдем собственные значения и собственные функции этого оператора

$$\widehat{\mathcal{H}} \psi_l = \varepsilon_l \psi_l, \quad (49.5)$$

которые, как показано в математике, являются дифференцируемыми функциями параметра λ . Тогда имеем

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \widehat{\mathcal{H}}(\lambda) = \widehat{H}_0, \quad \lim_{\lambda \rightarrow 0} \psi_l(\lambda) = \varphi_l, \quad \lim_{\lambda \rightarrow 0} \mathcal{E}_l(\lambda) = \varepsilon_l, \quad (49.6)$$

$$\lim_{\lambda \rightarrow 1} \widehat{\mathcal{H}}(\lambda) = \widehat{H}, \quad \lim_{\lambda \rightarrow 1} \psi_l(\lambda) = \Psi_l, \quad \lim_{\lambda \rightarrow 1} \mathcal{E}_l(\lambda) = E_l, \quad (49.7)$$

где Ψ_l и E_l — собственные функции и собственные значения оператора \widehat{H} :

$$\widehat{H}\Psi_l = E_l\Psi_l. \quad (49.8)$$

Представим функции $\varphi_l(\lambda)$ и $\mathcal{E}_l(\lambda)$ в виде степенных рядов:

$$\psi_l(\lambda)\psi_l^{(0)} + \lambda\psi_l^{(1)} + \lambda^2\psi_l^{(2)} + \dots, \quad (49.9)$$

$$\mathcal{E}_l(\lambda)\mathcal{E}_l^{(0)} + \lambda\mathcal{E}_l^{(1)} + \lambda^2\mathcal{E}_l^{(2)} + \dots, \quad (49.10)$$

где

$$\mathcal{E}_l^{(0)} = \mathcal{E}_l(0) = \varepsilon_l. \quad (49.11)$$

2. Невырожденные собственные значения

Предположим, что все собственные значения «невозмущенного» гамильтониана \widehat{H}_0 невырождены (см. (49.2)). Разложим $\psi_l^{(1)}$ и $\psi_l^{(2)}$ по полному набору $\{\varphi_n\}_{0^\infty}$, образованному собственными функциями \widehat{H}_0 :

$$\psi_l^{(1)} = \sum_{n=0}^{\infty} a_{ln}\varphi_n, \quad \psi_l^{(2)} = \sum_{n=0}^{\infty} b_{ln}\varphi_n. \quad (49.12)$$

Подставляя ряды (49.9), (49.10), (49.12) в уравнение Шредингера (49.5), получаем

$$\begin{aligned} (\widehat{H}_0 + \lambda\widehat{V}) \left(\psi_l^{(0)} + \lambda \sum_n a_{ln}\varphi_n + \lambda^2 \sum_n b_{ln}\varphi_n + \dots \right) = \\ = (\varepsilon_l + \lambda\mathcal{E}_l^{(1)} + \lambda^2\mathcal{E}_l^{(2)} + \dots) \times \\ \times \left(\psi_l^{(0)} + \lambda \sum_n a_{ln}\varphi_n + \lambda^2 \sum_n b_{ln}\varphi_n + \dots \right). \end{aligned} \quad (49.13)$$

Мы имеем здесь равенство двух многочленов относительно λ , выполняющееся в интервале (49.4). Поэтому коэффициенты при одинаковых степенях λ слева и справа должны быть равны:

$$\lambda^0 |\widehat{H}_0 \psi_l^{(0)} = \varepsilon_l \psi_l^{(0)}, \quad (49.14)$$

$$\lambda^1 \left| \sum_n a_{ln} \varepsilon_n \varphi_n + \widehat{V} \psi_l^{(0)} = \varepsilon_l \sum_n a_{ln} \varphi_n + \mathcal{E}_l^{(1)} \psi_l^{(0)}, \quad (49.15)$$

$$\begin{aligned} \lambda^2 \left| \sum_n b_{ln} \varepsilon_n \varphi_n + \widehat{V} \sum_n a_{ln} \varphi_n = \right. \\ \left. = \varepsilon_l \sum_n b_{ln} \varphi_n + \mathcal{E}_l^{(1)} \sum_n a_{ln} \varphi_n + \mathcal{E}_l^{(2)} \psi_l^{(0)}, \dots \quad (49.16) \right. \end{aligned}$$

Из (49.14) получаем

$$\psi_l^{(0)} = \varphi_l, \quad (49.17)$$

так как по предположению все собственные значения «невозмущенного» гамильтониана \widehat{H}_0 невырождены.

Составим скалярное произведение левой и правой частей уравнения (49.15) сперва с φ_l , а затем с φ_m ($m \neq l$):

$$a_{ll} \varepsilon_l + \langle \varphi_l | \widehat{V} | \varphi_l \rangle = \varepsilon_l a_{ll} + \mathcal{E}_l^{(1)}, \quad (49.18)$$

$$a_{lm} \varepsilon_m + \langle \varphi_m | \widehat{V} | \varphi_l \rangle = \varepsilon_l a_{lm}. \quad (49.19)$$

Отсюда получаем

$$\mathcal{E}_l^{(1)} = \langle \varphi_l | \widehat{V} | \varphi_l \rangle, \quad (49.20)$$

$$a_{lm} = \frac{\langle \varphi_m | \widehat{V} | \varphi_l \rangle}{\varepsilon_l - \varepsilon_m} \quad (m \neq l). \quad (49.21)$$

Теперь составим скалярное произведение обеих частей уравнения (49.16) с функцией φ_l

$$b_{ll} \varepsilon_l + \sum_n a_{ln} \langle \varphi_l | \widehat{V} | \varphi_n \rangle = \varepsilon_l b_{ll} + \mathcal{E}_l^{(1)} a_{ll} + \mathcal{E}_l^{(2)}, \quad (49.22)$$

откуда получаем

$$\mathcal{E}_l^{(2)} = \sum_{n \neq l} a_{ln} \langle \varphi_l | \widehat{V} | \varphi_n \rangle + a_{ll} \langle \varphi_l | \widehat{V} | \varphi_l \rangle - \mathcal{E}_l^{(1)} a_{ll}.$$

Подставляя сюда (49.20) и (49.21), имеем

$$\mathcal{E}_l^{(2)} = \sum_{n \neq l} \frac{|\langle \varphi_n | \widehat{V} | \varphi_l \rangle|^2}{\varepsilon_l - \varepsilon_n}. \quad (49.23)$$

Для функции ψ_l на основании (49.9), (49.17), (49.12) и (49.21) получаем

$$\psi_l = \varphi_l + \lambda \sum_{n \neq l} \frac{\langle \varphi_n | \widehat{V} | \varphi_l \rangle}{\varepsilon_l - \varepsilon_n} \varphi_n + \lambda a_{ll} \varphi_l + \dots \quad (49.24)$$

Значение коэффициента a_{ll} определим из условия нормировки:

$$\langle \psi_l | \psi_l \rangle = 1,$$

т. е.

$$|1 + \lambda a_{ll}|^2 + \lambda^2 \sum_{n \neq l} \left| \frac{\langle \varphi_n | \widehat{V} | \varphi_l \rangle}{\varepsilon_l - \varepsilon_n} \right|^2 + \dots = 1.$$

С точностью до членов порядка λ отсюда получаем

$$1 + 2\lambda \operatorname{Re} a_{ll} = 1,$$

т. е.

$$\operatorname{Re} a_{ll} = 0.$$

Выбирая соответствующим образом фазу функции φ_l , можно сделать a_{ll} действительным, а тогда

$$a_{ll} = 0. \quad (49.25)$$

Итак, получаем следующие выражения для собственных значений и собственных функций оператора \widehat{H} :

$$\begin{aligned} E_l &= \mathcal{E}_l(\lambda = 1) = \mathcal{E}_l^{(0)} + \mathcal{E}_l^{(1)} + \mathcal{E}_l^{(2)} + \dots = \\ &= \varepsilon_l + \langle \varphi_l | \widehat{V} | \varphi_l \rangle + \sum_{n \neq l} \frac{|\langle \varphi_n | \widehat{V} | \varphi_l \rangle|^2}{\varepsilon_l - \varepsilon_n} + \dots, \end{aligned} \quad (49.26)$$

$$\Psi_l = \psi_l(\lambda=1) = \psi_l^{(0)} + \psi_l^{(1)} + \dots = \varphi_l + \sum_{n \neq l} \frac{\langle \varphi_n | \widehat{V} | \varphi_l \rangle}{\varepsilon_l - \varepsilon_n} \varphi_n + \dots \quad (49.27)$$

Мы видим, что поправка 1-го порядка к энергии уровня $\mathcal{E}_l^{(1)}$ равна диагональному матричному элементу оператора возмущения \widehat{V} , т. е. среднему значению этого оператора в соответствующем «невозмущенном» состоянии.

Поправка 2-го порядка $\mathcal{E}_l^{(2)}$ к энергии основного состояния ($l = 0$), как это видно из (49.23), всегда отрицательна, так как $\varepsilon_0 - \varepsilon_n < 0$ при $n > 0$.

При вычислении энергии по теории возмущений часто ограничиваются 1-м приближением. Для этого необходимо, чтобы поправка 2-го порядка $\mathcal{E}_l^{(2)}$ была малой по сравнению с поправкой 1-го порядка $\mathcal{E}_l^{(1)}$, т. е.

$$|\langle \varphi_n | \widehat{V} | \varphi_l \rangle| \ll |\varepsilon_l - \varepsilon_n| \quad \text{при любом } n \neq l. \quad (49.28)$$

Это условие означает, что недиагональные матричные элементы оператора возмущения должны быть малыми по сравнению с абсолютной величиной разности соответствующих собственных значений «невозмущенного» гамильтониана. Будем называть это условие необходимым условием применимости теории возмущений.

3. Вырожденные собственные значения

Формулы (49.26) и (49.27) получены в предположении отсутствия вырождения всех собственных значений гамильтониана \widehat{H}_0 . Теперь откажемся от этого предположения. Начнем со случая, когда все уровни ε_n , кроме ε_l , вырождены с кратностью r_n , т. е. каждому ε_n ($n \neq l$) соответствуют r_n функций

$$\{\varphi_n, \alpha_n\}_{\alpha_n=1}^{r_n}. \quad (49.29)$$

Нетрудно проверить, что полученные формулы будут действительны и в этом случае, если произвести замену

$$n \rightarrow n, \alpha_n$$

и при каждом значении $n \neq l$ суммировать по всем возможным значениям α_n :

$$E_l = \varepsilon_l + \langle \varphi_l | \widehat{V} | \varphi_l \rangle + \sum_{\substack{n \neq l \\ \alpha_n}} \frac{|\langle \varphi_n, \alpha_n | \widehat{V} | \varphi_l \rangle|^2}{\varepsilon_l - \varepsilon_n} + \dots, \quad (49.30)$$

$$\Psi_l = \varphi_l + \sum_{\substack{n \neq l \\ \alpha_n}} \frac{\langle \varphi_n, \alpha_n | \widehat{V} | \varphi_l \rangle}{\varepsilon_l - \varepsilon_n} \varphi_n, \alpha_n + \dots \quad (49.31)$$

Теперь предположим, что исходный уровень ε_l , поправки к энергии которого вычисляются, тоже вырожден с кратностью s :

$$\begin{aligned}\widehat{H}_0\varphi_{l\mu} &= \varepsilon_l\varphi_{l\mu} \quad (\mu = 1, 2, 3, \dots, s), \\ \langle \varphi_{l\mu} | \varphi_{l\nu} \rangle &= \delta_{\mu\nu}.\end{aligned}\tag{49.32}$$

Полученные выше формулы в этом случае неприменимы, потому что при их выводе существенно использовалось условие (49.17):

$$\psi_l^{(0)} = \psi_l$$

(о неприменимости полученных формул говорит также обращение в бесконечность некоторых членов рядов из-за деления на нуль). В случае вырождения уровня ε_l функция нулевого приближения $\psi_l^{(0)}$ может быть некоторой линейной комбинацией функций $\{\varphi_{l\mu}\}$, принадлежащих собственному значению ε_l невозмущенного гамильтониана \widehat{H}_0 :

$$\psi_l^{(0)} = \sum_{\mu=1}^s \beta_{l\mu} \varphi_{l\mu}.\tag{49.33}$$

Для определения коэффициентов разложения $\{\beta_{l\mu}\}$ представим $\psi_l^{(1)}$ в виде ряда по собственным функциям оператора \widehat{H}_0 :

$$\psi_l^{(1)} = \sum_{n \neq l} a_{ln} \varphi_n + \sum_{\mu=1}^s \alpha_{l\mu} \varphi_{l\mu};\tag{49.34}$$

подставим (49.33) и (49.34) в уравнение Шредингера (49.5):

$$\begin{aligned}(\widehat{H}_0 + \lambda \widehat{V}) \left(\psi_l^{(0)} + \lambda \sum_{n \neq l} a_{ln} \varphi_n + \lambda \sum_{\mu=1}^s \alpha_{l\mu} \varphi_{l\mu} + \dots \right) &= \\ = (\varepsilon_l + \lambda \mathcal{E}_l^{(1)} + \dots) \left(\psi_l^{(0)} + \lambda \sum_{n \neq l} a_{ln} \varphi_n + \lambda \sum_{\mu=1}^s \alpha_{l\mu} \varphi_{l\mu} + \dots \right).\end{aligned}\tag{49.35}$$

Приравнивая коэффициенты при одинаковых степенях λ ,

получаем

$$\lambda^0 |\widehat{H}_0 \psi_l^{(0)} = \varepsilon_l \psi_l^{(0)}, \quad (49.36)$$

$$\begin{aligned} \lambda^1 \left| \sum_{n \neq l} a_{ln} \varepsilon_n \varphi_n + \varepsilon_l \sum_{\mu=1}^s \alpha_{l\mu} \varphi_{l\mu} + \widehat{V} \psi_l^{(0)} = \right. \\ \left. = \varepsilon_l \sum_{n \neq l} a_{ln} \varphi_n + \varepsilon_l \sum_{\mu=1}^s \alpha_{l\mu} \varphi_{l\mu} + \mathcal{E}_l^{(1)} \psi_l^{(0)}. \right. \end{aligned} \quad (49.37)$$

Уравнение (49.36) удовлетворяется функцией (49.33) при любых значениях коэффициентов $\{\beta_{l\mu}\}$.

Составим скалярное произведение обеих частей уравнения (49.37) с функцией $\varphi_{l\kappa}$:

$$\langle \varphi_{l\kappa} | \widehat{V} | \psi_l^{(0)} \rangle = \mathcal{E}_l^{(1)} \langle \varphi_{l\kappa} | \psi_l^{(0)} \rangle. \quad (49.38)$$

Подставляя сюда (49.33), получаем

$$\sum_{\mu=1}^s \beta_{l\mu} \langle \varphi_{l\kappa} | \widehat{V} | \varphi_{l\mu} \rangle = \mathcal{E}_l^{(1)} \beta_{l\kappa},$$

т. е.

$$\sum_{\mu=1}^s (\langle \varphi_{l\kappa} | \widehat{V} | \varphi_{l\mu} \rangle - \mathcal{E}_l^{(1)} \delta_{\kappa\mu}) \beta_{l\mu} = 0, \quad (49.39)$$

где $\kappa = 1, 2, \dots, s$.

Это есть система линейных однородных уравнений относительно $\beta_{l\mu}$ порядка s . Условием ее нетривиальной разрешимости является равенство нулю определителя матрицы коэффициентов:

$$\begin{aligned} \text{Det} \|\langle \varphi_{l\kappa} | \widehat{V} | \varphi_{l\mu} \rangle - \mathcal{E}_l^{(1)} \delta_{\kappa\mu}\| = 0, \\ \kappa, \mu = 1, 2, \dots, s. \end{aligned} \quad (49.40)$$

Это уравнение представляет собой алгебраическое уравнение степени s относительно $\mathcal{E}_l^{(1)}$. (Аналогичное уравнение мы получили в § 24 при решении задачи диагонализации эрмитова оператора и назвали его секулярным, или вековым.)

Таким образом, корни секулярного уравнения (49.40) дают поправки первого порядка к энергии ε_l невозмущенной системы. Если все корни различны, исходный уровень с энергией ε_l расщепляется на s подуровней, т. е., как говорят, вырождение снимается полностью. Если же имеются кратные корни, то некоторые

подуровни остаются вырожденными и говорят, что вырождение снимается лишь частично.

Уравнение (49.39) есть уравнение на собственные значения оператора возмущения \widehat{V} в s -мерном линейном пространстве, элементами которого являются собственные функции невозмущенного гамильтониана \widehat{H}_0 , принадлежащие его собственному значению ε_l , т. е.

$$\widehat{V}\psi_l^{(0)} = \varepsilon_l^{(1)}\psi_l^{(0)}, \quad (49.41)$$

где

$$\psi_l^{(0)} = \sum_{\mu=1}^4 \beta_{l\mu} \varphi_{l\mu}. \quad (49.42)$$

Следовательно,

$$\varepsilon_l^{(1)} = \langle \psi_l^{(0)} | \widehat{V} | \psi_l^{(0)} \rangle, \quad (49.43)$$

т. е. в случае вырождения поправка 1-го порядка к энергии уровня дается диагональным матричным элементом оператора возмущения в представлении его собственных функций в линейном пространстве, элементами которого являются собственные функции невозмущенного гамильтониана, принадлежащие некоторому его собственному значению. При этом собственные функции оператора возмущения являются функциями нулевого приближения.

Из (49.43) следует, что система уравнений (49.39) инвариантна относительно умножения оператора возмущения \widehat{V} на произвольное число. Поэтому функции нулевого приближения (49.33) не зависят от абсолютной величины возмущения, а зависят только от его вида.

Отметим также, что функции $\psi_l^{(0)}$, конечно, не зависят от того, как выбран исходный базис $\{\varphi_{l\mu}\}$, который используется для диагонализации оператора возмущения.

В дальнейшем мы встретимся с рядом случаев, когда собственные функции $\varphi_{l\mu}$ невозмущенного гамильтониана \widehat{H}_0 одновременно являются собственными функциями оператора возмущения \widehat{V} . В этих случаях матрица $\langle \varphi_{l\kappa} | \widehat{V} | \varphi_{l\mu} \rangle$ диагональна и сразу можно написать решение секулярного уравнения (49.40) в виде

$$\varepsilon_l^{(1)} = \langle \varphi_{l\kappa} | \widehat{V} | \varphi_{l\kappa} \rangle. \quad (49.44)$$

Этот результат является частным случаем соотношения (49.43) при $\beta_{l\mu} = \delta_{\mu\kappa}$ в (49.42).

4. Пример: расщепление двукратно вырожденного уровня

Проиллюстрируем полученные результаты на примере расщепления двукратно вырожденного уровня невозмущенного гамильтониана. Опуская индекс l , запишем функцию нулевого приближения (49.33) в виде

$$\psi^{(0)} = \beta_1 \varphi_1 + \beta_2 \varphi_2. \quad (49.45)$$

Коэффициенты β_1 и β_2 определяются из системы уравнений (49.39):

$$\begin{aligned} (V_{11} - \mathcal{E}^{(1)})\beta_1 + V_{12}\beta_2 &= 0, \\ V_{21}\beta_1 + (V_{22} - \mathcal{E}^{(1)})\beta_2 &= 0, \end{aligned} \quad (49.46)$$

где

$$V_{ik} \equiv \langle \varphi_i | \widehat{V} | \varphi_k \rangle.$$

Секулярное уравнение (49.40) принимает вид

$$\begin{vmatrix} V_{11} - \mathcal{E}^{(1)} & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} - \mathcal{E}^{(1)} \end{vmatrix} = 0, \quad (49.47)$$

т. е.

$$(\mathcal{E}^{(1)})^2 - \mathcal{E}^{(1)}(V_{11} + V_{22}) + V_{11}V_{22} - |V_{12}|^2 = 0,$$

откуда получаем

$$\mathcal{E}^{(1)} = \frac{1}{2}(V_{11} + V_{22} \pm \sqrt{(V_{11} + V_{22})^2 - 4V_{11}V_{22} + 4|V_{12}|^2}). \quad (49.48)$$

Таким образом, исходный двукратно вырожденный уровень с энергией ε расщепляется на два подуровня с энергиями $E^{(+)}$ и $E^{(-)}$:

$$E^{(\pm)} = \varepsilon + \frac{1}{2}(V_{11} + V_{22} \pm \sqrt{(V_{11} - V_{22})^2 + 4|V_{12}|^2}). \quad (49.49)$$

Подставляя значения $\mathcal{E}^{(1)}$ из (49.48) в систему уравнений (49.46), получаем

$$\beta_1 = -V_{12}\beta, \quad \beta_2 = (V_{11} - \mathcal{E}^{(1)})\beta, \quad (49.50)$$

где β — некоторая константа, которая определяется из условия нормировки:

$$|\beta_1|^2 + |\beta_2|^2 = 1,$$

т. е.

$$|\beta|^2(|V_{12}|^2 + |V_{11} - \mathcal{E}^{(1)}|^2) = 1.$$

Следовательно,

$$\beta = \frac{e^{i\delta}}{\sqrt{|V_{12}|^2 + |V_{11} - \mathcal{E}^{(1)}|^2}},$$

где δ — произвольное действительное число. Поскольку фаза волновой функции может выбираться произвольно, положим $\delta = 0$. Тогда получаем

$$\beta = (|V_{12}|^2 + |V_{11} - \mathcal{E}^{(1)}|^2)^{1/2}, \quad (49.51)$$

т. е.

$$\beta_1 = -\frac{V_{12}}{\sqrt{|V_{12}|^2 + |V_{11} - \mathcal{E}^{(1)}|^2}},$$

$$\beta_2 = -\frac{V_{11} - \mathcal{E}^{(1)}}{\sqrt{|V_{12}|^2 + |V_{11} - \mathcal{E}^{(1)}|^2}}. \quad (49.52)$$

Отсюда видно, что β_1 и β_2 не зависят от абсолютной величины возмущения, т. е. волновая функция (49.45) нулевого приближения зависит только от вида оператора возмущения \hat{V} .

§ 50. Теория возмущений для матрицы плотности

В этом параграфе мы рассмотрим лишь некоторые применения теории возмущений для вычисления матрицы плотности, ограничиваясь, как и в предыдущем параграфе, стационарными задачами квантовой механики.

1. Матрица плотности чистого стационарного состояния возмущенной системы

Начнем с простейшего случая — чистого стационарного состояния. Будем исходить из предположений (49.1) и (49.2). Для определенности примем, что все уровни невозмущенной системы невырождены. Пусть, как и в (49.8), Ψ_l — волновая функция стационарного состояния возмущенной системы. Матрица плотности этого состояния в представлении собственных функций (49.2)

невозмущенного гамильтониана согласно (28.3) есть

$$\langle \varphi_n | \hat{\rho}_l | \varphi_m \rangle = \langle \varphi_n | \Psi_l \rangle \langle \Psi_l | \varphi_m \rangle. \quad (50.1)$$

Для приближенного вычисления этой матрицы воспользуемся разложением (49.27) функции Ψ_l , ограничиваясь членами первого порядка:

$$\Psi_l = \varphi_l + \sum_{k \neq l} \frac{\langle \varphi_k | \hat{V} | \varphi_l \rangle}{\varepsilon_l - \varepsilon_k} \varphi_k. \quad (50.2)$$

Подставляя (50.2) в (50.1), получаем

$$\hat{\rho}_l = \hat{\rho}_l^{(0)} + \hat{\rho}_l^{(1)}, \quad (50.3)$$

где

$$\langle \varphi_n | \hat{\rho}_l^{(0)} | \varphi_m \rangle = \langle \varphi_n | \varphi_l \rangle \langle \varphi_l | \varphi_m \rangle = \delta_{ln} \delta_{nm} \quad (50.4)$$

— матрица плотности невозмущенной системы,

$$\langle \varphi_n | \hat{\rho}_l^{(1)} | \varphi_m \rangle = \left(\frac{\langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_l \rangle}{\varepsilon_l - \varepsilon_n} \delta_{ml} + \frac{\langle \varphi_l | \hat{V} | \varphi_m \rangle}{\varepsilon_l - \varepsilon_m} \delta_{nl} \right) (1 - \delta_{nm}) \quad (50.5)$$

— поправка первого порядка к матрице плотности невозмущенной системы. Условие ее малости имеет вид

$$|\langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_l \rangle| \ll |\varepsilon_l - \varepsilon_n| \quad \text{при любом } n \neq l, \quad (50.6)$$

что совпадает с условием (49.28) применимости теории возмущений к вычислению волновой функции.

Нетрудно видеть, что

$$\text{Sp } \hat{\rho}_l = \text{Sp } \hat{\rho}_l^{(0)} = 1. \quad (50.7)$$

Это условие нормировки находится в соответствии с условием нормировки на единицу волновой функции Ψ_l с точностью до членов первого порядка.

2. Теория возмущений для состояния системы в термостате

В § 31 мы рассматривали квантовую систему, находящуюся в статистическом равновесии со средой при температуре T , и видели, что состояние системы является смешанным и описывается

статистическим оператором (31.2)

$$\hat{\rho} = e^{-\beta\hat{H}}/Z(\beta), \quad (50.8)$$

где \hat{H} — гамильтониан системы,

$$\beta = 1/kT, \quad (50.9)$$

$$Z(\beta) = \text{Sp} e^{-\beta\hat{H}} \quad (50.10)$$

— статистическая сумма состояния.

Представим гамильтониан \hat{H} в виде (49.1) и введем матрицу плотности невозмущенной системы

$$\hat{\rho}^{(0)} = e^{-\beta\hat{H}_0}/Z_0(\beta), \quad (50.11)$$

$$Z_0(\beta) = \text{Sp}(e^{-\beta\hat{H}_0}). \quad (50.12)$$

Найдем поправки к $\hat{\rho}^{(0)}$, используя «малость» возмущения V . Будем искать решение этой задачи в виде

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}^{(0)}\hat{U}, \quad (50.13)$$

где искомый оператор \hat{U} в силу малости возмущения должен быть близок к единичному оператору \hat{I} . Подставляя (50.8) и (50.11) в (50.13), получаем

$$\hat{U} = \frac{Z_0(\beta)}{Z(\beta)} e^{-\beta\hat{H}_0} e^{-\beta\hat{H}}. \quad (50.14)$$

(Заметим, что показатели экспонент в этом операторе нельзя складывать, поскольку \hat{H}_0 и \hat{V} , вообще говоря, не коммутируют.) Рассмотрим вспомогательный оператор

$$\hat{S}(\lambda) = e^{\lambda\beta\hat{H}_0} e^{-\lambda\beta\hat{H}}, \quad (50.15)$$

где λ — произвольный вещественный параметр. Легко видеть, что

$$\hat{U} = \frac{Z_0(\beta)}{Z(\beta)} \hat{S}(1), \quad (50.16)$$

$$\hat{\rho} = \frac{\hat{\rho}^{(0)}\hat{S}(1)}{Z(\beta)/Z_0(\beta)}. \quad (50.17)$$

Используя (50.10), (50.11) и (50.15), нетрудно проверить, что знаменатель этого выражения можно представить в виде среднего значения оператора $\widehat{S}(1)$ в состоянии $\widehat{\rho}^{(0)}$:

$$Z(\beta)/Z_0(\beta) = \text{Sp}(\widehat{\rho}^{(0)}\widehat{S}(1)). \quad (50.18)$$

Следовательно, (50.17) можно записать в виде

$$\widehat{\rho} = \widehat{\rho}^{(0)}\widehat{S}(1)/\text{Sp}(\widehat{\rho}^{(0)}\widehat{S}(1)). \quad (50.19)$$

Такое представление статистического оператора возмущенной системы позволяет непосредственно видеть, что

$$\text{Sp} \widehat{\rho} = 1, \quad (50.20)$$

причем эта нормировка сохраняется в любом приближении для оператора \widehat{S} .

Переходим к вычислению этого оператора. Дифференцируя (50.15) по параметру λ , получаем уравнение для $\widehat{S}(\lambda)$:

$$d\widehat{S}(\lambda)/d\lambda = -\widehat{W}(\lambda)\widehat{S}(\lambda), \quad (50.21)$$

где

$$\widehat{W}(\lambda) \equiv e^{\lambda\beta\widehat{H}_0}\beta\widehat{V}e^{-\lambda\beta\widehat{H}_0}, \quad (50.22)$$

а дополнительное условие согласно (50.15) имеет вид

$$\widehat{S}(0) = \widehat{I}. \quad (50.23)$$

Заметим, что «малость» оператора $\widehat{W}(\lambda)$ определяется «малостью» оператора $\beta\widehat{V} = \widehat{V}/kT$. Дифференциальное уравнение (50.21) с дополнительным условием (50.23) эквивалентно интегральному уравнению

$$\widehat{S}(\lambda) = \widehat{I} - \int_0^\lambda \widehat{W}(\lambda')\widehat{S}(\lambda') d\lambda'. \quad (50.24)$$

Будем решать это уравнение методом последовательных приближений (итераций). Если возмущение \widehat{V} мало, можно в нулевом приближении считать, что интегральный член в (50.24) равен нулю. Тогда получаем

$$\widehat{S} = \widehat{I}. \quad (50.25)$$

Для получения первого приближения подставляем (50.25) в правую часть (50.24) и находим

$$\widehat{S}(\lambda) = \widehat{I} - \int_0^\lambda \widehat{W}(\lambda') d\lambda'. \quad (50.26)$$

Для получения второго приближения надо в правую часть (50.24) подставить (50.26). Получаем

$$\widehat{S}(\lambda) = \widehat{S}_0 + \widehat{S}_1(\lambda) + \widehat{S}_2(\lambda), \quad (50.27)$$

где

$$\widehat{S}_0 = \widehat{I}, \quad \widehat{S}_1(\lambda) = - \int_0^\lambda \widehat{W}(\lambda') d\lambda', \quad (50.28)$$

$$\widehat{S}_2(\lambda) = \int_0^\lambda \widehat{W}(\lambda') \left(\int_0^{\lambda'} \widehat{W}(\lambda'') d\lambda'' \right) d\lambda'. \quad (50.29)$$

Подставляя (50.27) в (50.19), получаем статистический оператор системы во втором порядке теории возмущений. Найдем соответствующую матрицу плотности в представлении собственных функций (49.2) невозмущенного гамильтониана \widehat{H}_0 . Используя (50.28), (50.29) и (50.22), находим

$$n|\widehat{S}_0|m\rangle = \delta_{nm}, \quad (50.30)$$

$$n|\widehat{S}_1(1)|m\rangle = V_{nm} e^{\beta\varepsilon_n} \frac{e^{-\beta\varepsilon_n} - e^{-\beta\varepsilon_m}}{\varepsilon_n - \varepsilon_m}, \quad (50.31)$$

$$\begin{aligned} \langle n|\widehat{S}_2(1)|m\rangle &= \sum_k \frac{V_{nk}V_{km}}{\varepsilon_k - \varepsilon_m} e^{\beta\varepsilon_n} \times \\ &\times \left(\frac{e^{-\beta\varepsilon_n} - e^{-\beta\varepsilon_k}}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} - \frac{e^{-\beta\varepsilon_n} - e^{-\beta\varepsilon_m}}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} \right), \end{aligned} \quad (50.32)$$

где

$$V_{nm} \equiv \langle n|\widehat{V}|m\rangle, \quad (50.33)$$

а суммирование проводится по всем стационарным состояниям гамильтониана \widehat{H}_0 . Неопределенность при $\varepsilon_n = \varepsilon_m$ раскрывается

следующим образом:

$$\lim_{\varepsilon_n \rightarrow \varepsilon_m} \frac{e^{-\beta\varepsilon_n} - e^{-\beta\varepsilon_m}}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} = -\beta e^{-\beta\varepsilon_m}. \quad (50.34)$$

Далее вычислим нормировочный множитель (50.18). Используя матрицы (50.11), (50.30), (50.31), находим

$$\text{Sp}(\widehat{\rho}^{(0)} \widehat{S}_0) = 1, \quad (50.35)$$

$$\text{Sp}(\widehat{\rho}^{(0)} \widehat{S}_1(1)) = -\frac{\beta}{Z_0(\beta)} \sum_n V_{nn} e^{-\beta\varepsilon_n}. \quad (50.36)$$

Аналогично с помощью (50.32) получаем

$$\begin{aligned} \text{Sp}(\widehat{\rho}^{(0)} \widehat{S}_2(1)) &= \frac{\beta}{Z_0(\beta)} \sum_{\substack{nm \\ \varepsilon_n \neq \varepsilon_m}} \frac{|V_{nm}|^2}{\varepsilon_m - \varepsilon_n} e^{-\beta\varepsilon_n} + \\ &+ \frac{\beta^2}{2Z_0(\beta)} \sum_{\substack{nm \\ \varepsilon_n = \varepsilon_m}} |V_{nm}|^2 e^{-\beta\varepsilon_n}. \end{aligned} \quad (50.37)$$

Нетрудно проверить, что это выражение можно записать в более компактном виде:

$$\text{Sp}(\widehat{\rho}^{(0)} \widehat{S}_2(1)) = -\frac{\beta}{2Z_0(\beta)} \sum_{nm} |V_{nm}|^2 \frac{e^{-\beta\varepsilon_n} - e^{-\beta\varepsilon_m}}{\varepsilon_n - \varepsilon_m}. \quad (50.38)$$

Собирая вместе (50.35), (50.36) и (50.38), получаем нормировочный множитель (50.18) в виде

$$Z(\beta)/Z_0(\beta) = 1 - \beta \sum_n V_{nn} \rho_n^{(0)} - \frac{\beta}{2} \sum_{nm} |V_{nm}|^2 \frac{\rho_n^{(0)} - \rho_m^{(0)}}{\varepsilon_n - \varepsilon_m}, \quad (50.39)$$

где

$$\rho_n^{(0)} = e^{-\beta\varepsilon_n} / Z_0(\beta) \quad (50.40)$$

— собственное значение статистического оператора (50.11) невозмущенной системы.

Используя (50.11), (50.30)–(50.32), находим матрицу статистического оператора (50.17), т. е. матрицу плотности возмущен-

ной системы:

$$\langle n|\widehat{\rho}|m\rangle = \frac{Z_0(\beta)}{Z(\beta)} \left(\rho_n^{(0)} \delta_{nm} + V_{nm} \frac{\rho_n^{(0)} - \rho_m^{(0)}}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} + \sum_k \frac{V_{nk} V_{km}}{\varepsilon_k - \varepsilon_m} \left(\frac{\rho_n^{(0)} - \rho_k^{(0)}}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} - \frac{\rho_n^{(0)} - \rho_m^{(0)}}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} \right) \right), \quad (50.41)$$

где множитель $Z_0(\beta)/Z(\beta)$ вычисляется согласно (50.39).

В заключение получим критерий применимости теории возмущений. Для этого, используя (50.34), найдем поправку первого порядка к диагональному элементу $\rho_n^{(0)}$ матрицы плотности невозмущенной системы:

$$\langle n|\widehat{\rho}|n\rangle \approx \frac{\rho_n^{(0)} - \beta V_{nn} \rho_n^{(0)}}{1 - \beta \sum_n V_{nn} \rho_n^{(0)}}. \quad (50.42)$$

В качестве условия применимости теории возмущений можно взять условие малости поправки $-\beta V_{nn} \rho_n^{(0)}$ по сравнению с $\rho_n^{(0)}$, т. е.

$$|V_{nn}| \ll kT. \quad (50.43)$$

Следовательно, средняя энергия возмущения для каждого чистого стационарного состояния невозмущенной системы должна быть малой по сравнению со средней кинетической энергией теплового движения.

Упражнения к лекции 14

14.1. Найти в низшем исчезающем порядке теории возмущений поправки к энергетическим уровням линейного гармонического осциллятора, обусловленные возмущением вида

$$\text{а) } V = \alpha x^4, \quad \text{б) } V = \alpha x^3,$$

где α — некоторая константа.

Получить условие малости поправок и сравнить его с классическим условием малости ангармоничности колебаний.

14.2. Рассчитать расщепление энергетического уровня атома водорода с $n = 2$, обусловленное неточностью протона. Протон считать равномерно заряженным шаром со среднеквадратичным радиусом $0,8 \cdot 10^{-13}$ см.

14.3. Рассчитать в первом порядке теории возмущений энергию связи основного состояния атома гелия, считая возмущением взаимодействие электронов друг с другом. Сравнить полученный результат с (46.30).

14.4. Показать, пользуясь теорией возмущений, что ангармонические добавки вида $\Delta V = \alpha r^4$ к потенциалу трехмерного изотропного гармонического осциллятора снимают вырождение уровней по орбитальному моменту.

14.5. Найти в первом порядке теории возмущений энергии и волновые функции трех низших стационарных состояний системы, состоящей из двух одинаковых линейных гармонических осцилляторов, потенциальная энергия взаимодействия которых

$$V = \alpha x_1 x_2$$

считается малой. Здесь α — некоторая константа, x_1 и x_2 — координаты осцилляторов. Сравнить полученный результат с результатом упражнения 3.9.

14.6. Взаимодействие электрона и протона, приводящее к сверхтонкому расщеплению низшего энергетического уровня атома водорода, можно представить в виде

$$\hat{V} = \alpha(\hat{\mathbf{s}}_e \hat{\mathbf{s}}_p),$$

где $\hat{\mathbf{s}}_e$, $\hat{\mathbf{s}}_p$ — операторы спина электрона и протона, α — некоторая константа. Показать, что в этом случае полный спин является интегралом движения. Определить значение константы α , зная, что длина волны радиоизлучения, испускаемого при переходе между уровнями сверхтонкой структуры низшего энергетического уровня атома водорода, равна 21 см, а триплетный уровень лежит выше синглетного.

14.7. Согласно одночастичной модели оболочек потенциальная энергия нуклона в ядре может быть представлена в виде

$$\hat{V} = \hat{V}_0(r) + a(\hat{\mathbf{l}}\hat{\mathbf{s}}),$$

где $\hat{\mathbf{l}}$, $\hat{\mathbf{s}}$ — операторы орбитального и спинового моментов нуклона, a — некоторый параметр. Определить значение параметра a , если известно, что уровень $1d_{5/2}$ лежит на 5 МэВ ниже уровня $1d_{3/2}$.

ЛЕКЦИЯ 15

§ 51. Некоторые применения теории возмущений в задачах атомной физики

Мы рассмотрим ряд простейших задач из области применения квантовой механики в теории атома; все они давно уже стали «классическими», и физические результаты их решения обычно излагаются в курсе общей физики. Наша цель заключается в том, чтобы получить эти результаты в рамках последовательного квантово-механического подхода, используя методы, знакомые по предыдущим разделам. В данном параграфе мы займемся свойствами индивидуального атома, а в следующем перебросим «мост» между квантовой механикой отдельного атома и описанием макроскопических свойств вещества.

Мы будем опираться на представление о том, что атомный электрон находится на стационарной квантовой орбите в сферически-симметричном электростатическом поле. Здесь надо видеть два случая, которые существенно отличаются один от другого.

Первый — это атом водорода и водородоподобные ионы. Закон взаимодействия электрона с силовым центром здесь хорошо известен, с точностью до эффектов конечных размеров ядра и релятивистских эффектов (которые при не очень больших Z малы и учитываются по теории возмущений). Это — закон Кулона $V(r) = -Ze^2/r$. Отличительной особенностью такого взаимодействия является, как мы знаем, «случайное» вырождение уровней частицы по l ; оказывается, что оно особым образом проявляется при взаимодействии атома с внешними полями.

К другому случаю относятся задачи, где рассматривается движение электрона в сферически-симметричном поле некулоновского типа $V(r) \neq \text{const}/r$; такой потенциал передает суммарный эффект взаимодействия электрона с ядром и другими электронами атома. В отличие от задач для атома водорода, имеющих строгую теоретическую постановку, это — модельные задачи, так как само представление о среднем поле в атоме носит модельный, приближенный характер; конкретная форма потенциала $V(r)$ зависит от варианта используемой модели. Тем не менее, такая одностичная модель играет в атомной физике очень важную роль. Применяя ее, мы будем учитывать, что в поле некулоновского типа «случайное» вырождение по l отсутствует. Из атомной физики

известно, что в таких атомах, как Li, Na, K и т. п., где одночастичная модель описывает состояния валентного электрона особенно хорошо, расщепление уровней E_{nl} по l велико, оно сравнимо с расстояниями между уровнями, относящимися к разным n .

1. Атом водорода с учетом релятивистских поправок

В § 35 мы рассматривали движение заряженной частицы в кулоновском поле. При этом в качестве гамильтониана использовался оператор

$$\hat{H}_0 = \hat{\mathbf{p}}^2/2\mu - Ze^2/r, \quad (51.1)$$

где μ и e — масса и заряд частицы, Ze — заряд кулоновского центра. Этот же гамильтониан может быть использован для приближенного описания атома водорода. Однако при этом игнорируются наличие у электрона спина и квазирелятивистский характер его движения.

В релятивистской квантовой теории показывается, что соответствующие поправки могут быть введены путем добавления к гамильтониану (51.1) следующего члена:

$$\hat{W} = \hat{W}_1 + \hat{W}_2 + \hat{W}_3, \quad (51.2)$$

где

$$\hat{W}_1 = \frac{Ze^2\hbar^2}{2\mu^2c^2} \frac{\delta(r)}{r^2}, \quad (51.3)$$

$$\hat{W}_2 = -\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right)^2 / 2\mu c^2, \quad (51.4)$$

$$\hat{W}_3 = \frac{\hbar^2}{2\mu^2c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} (\hat{\mathbf{s}}\hat{\mathbf{l}}) = \frac{Ze^2\hbar^2}{2\mu^2c^2r^3} (\hat{\mathbf{s}}\hat{\mathbf{l}}), \quad (51.5)$$

$\hat{\mathbf{s}}, \hat{\mathbf{l}}$ — операторы спина и орбитального момента электрона (в единицах \hbar), c — скорость света, \hat{W}_1 носит название поправки Дарвина, \hat{W}_2 — поправка к нерелятивистскому оператору кинетической энергии электрона, \hat{W}_3 описывает релятивистское взаимодействие магнитного момента электрона, обусловленного наличием у него спина, с кулоновским полем ядра. Это взаимодействие называется *спин-орбитальным*.

Нетрудно проверить, что все три поправки имеют порядок v^2/c^2 , где v — скорость электрона. Ввиду малости этого параметра можно рассматривать \widehat{W} как оператор возмущения по отношению к оператору \widehat{H}_0 и воспользоваться стационарной теорией возмущений для вычисления соответствующих поправок.

Пусть $\varepsilon_n = -(Z^2/2n^2)E_0$ есть некоторое собственное значение невозмущенного гамильтониана \widehat{H}_0 , а

$$\psi_{nljm}(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{m_l m_s} \langle lm_l, \frac{1}{2}m_s | jm \rangle \varphi_{nlm_l}(\mathbf{r}) \chi_{\frac{1}{2}m_s}(\sigma) \quad (51.6)$$

— волновая функция электрона, находящегося на уровне ε_n , имеющего орбитальный момент l и полный момент j (см. (41.31)).

Операторы \widehat{W}_1 и \widehat{W}_2 в представлении функций (51.6) имеют диагональный вид.

$$\langle n'ljm_j | \widehat{W}_{1,2} | nl'j'm'_j \rangle = \langle W_{1,2} \rangle \delta_{ll'} \delta_{jj'} \delta_{m_j m'_j}, \quad (51.7)$$

где

$$W_1 \equiv \langle n'ljm_j | \widehat{W}_1 | nljm_j \rangle = \frac{Ze^2 \hbar^2}{8\mu^2 c^2} R_{nl}^2(0), \quad (51.8)$$

$$W_2 \equiv -\frac{E^2}{2\mu c^2} - \frac{EZe^2}{\mu c^2} \int_0^\infty R_{nl}^2(r) r dr - \frac{Z^2 e^4}{2\mu c^2} \int_0^\infty R_{nl}^2(r) dr. \quad (51.9)$$

Подставляя сюда из § 35 $R_{nl}(r)$ и $E = \varepsilon_n$, получаем

$$W_1 \equiv \begin{cases} 0 & \text{при } l \neq 0, \\ \frac{\alpha^2 Z^4}{2n^3} E_0 & \text{при } l = 0, \end{cases} \quad (51.10)$$

$$W_2 \equiv \frac{\alpha^2 Z^4}{2n^3} E_0 \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{l + 1/2} \right), \quad (51.11)$$

где

$$\alpha = e^2/\hbar c \approx \frac{1}{137} \quad (51.12)$$

— константа, называемая постоянной тонкой структуры.

Оператор W_3 в представлении функций (51.6) также диагонален:

$$\widehat{W}_3 = \frac{Ze^2\hbar^2}{2\mu^2c^2r^3} \frac{1}{2} (\widehat{\mathbf{j}}^2 - \widehat{\mathbf{s}}^2 - \widehat{\mathbf{l}}^2), \quad (51.13)$$

$$nljm_j | \widehat{W}_3 | nl'j'm'_j \rangle = \langle W_3 \rangle \delta_{jj'} \delta_{ll'} \delta_{m_j m'_j}, \quad (51.14)$$

где

$$\begin{aligned} \langle W_3 \rangle &= \frac{\alpha^2 Z^4}{2n^3} E_0 \frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{l(l+1)(2l+1)} = \\ &= \frac{\alpha^2 Z^4}{2n^3} E_0 \times \begin{cases} (2l+1)^{-1}(l+1)^{-1} & \text{при } j = l + 1/2, \\ -l^{-1}(2l+1)^{-1} & \text{при } j = l - 1/2. \end{cases} \end{aligned} \quad (51.15)$$

Складывая средние значения $\langle W_1 \rangle$, $\langle W_2 \rangle$ и $\langle W_3 \rangle$, получаем следующую поправку первого порядка к энергетическому уровню ε_n невозмущенного гамильтониана \widehat{H}_0 :

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_{nj} &= \langle nljm_j | \widehat{W}_1 + \widehat{W}_2 + \widehat{W}_3 | nljm_j \rangle = \\ &= -\frac{\alpha^2 Z^4}{2n^3} E_0 \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right); \end{aligned} \quad (51.16)$$

здесь $E_0 = \mu e^4 / \hbar^2$.

Итак, исходный уровень с энергией

$$\varepsilon_n = -\frac{Z^2}{2n^2} E_0, \quad (51.17)$$

вырожденный с кратностью $2n^2$, за счет релятивистских эффектов расщепляется, причем энергии расщепленных уровней определяются главным квантовым числом n и квантовым числом полного момента j . При этом вырождение не снимается полностью, поскольку состояния с $l = j + \frac{1}{2}$ и $l = j - \frac{1}{2}$ при данных j , n имеют одинаковую энергию. Рассмотренное расщепление называется *тонким*, а его величина в соответствии с (51.16) пропорциональна квадрату постоянной тонкой структуры (51.12).

Таким образом, атом водорода имеет следующие состояния:

$$1s_{1/2}; \underbrace{2s_{1/2}, 2p_{1/2}}; \underbrace{2p_{3/2}}; \underbrace{3s_{1/2}, 3p_{1/2}}; \underbrace{3p_{3/2}, 3d_{3/2}}; 3d_{5/2}, \dots, \quad (51.18)$$

где состояния с одинаковой энергией объединены скобкой.

2. Расщепление атомных уровней в магнитном поле (эффект Зеемана)

Рассмотрим влияние постоянного однородного магнитного поля на спектр уровней одноэлектронного атома.

Если напряженность магнитного поля \mathcal{H} невелика, то согласно § 42 оператор взаимодействия электрона с магнитным полем имеет вид

$$\widehat{V}_{\text{магн}} = -\widehat{\mu}\mathcal{H} = -\mu_z\mathcal{H} = -\mu_0\mathcal{H}(g_l\widehat{l}_z + g_s\widehat{s}_z) \quad (51.19)$$

(ось z мы направили по \mathcal{H}). Это выражение получается в пренебрежении квадратичным по \mathcal{H} слагаемым в гамильтониане. Основываясь на (42.3), легко получить приближительную оценку малости этого отброшенного слагаемого:

$$|\mu|\mathcal{H} \gg \frac{e^2\mathcal{H}^2}{8mc^2}\langle r^2 \rangle, \quad \text{т. е. } \mathcal{H} \ll \frac{1}{\alpha} \frac{e}{a^2}, \quad (51.20)$$

где a — боровский радиус, α — постоянная тонкой структуры.

Из атомной физики известно, что картина расщепления уровней атомного электрона в магнитном поле зависит от соотношения между интенсивностью взаимодействия (51.19) и величиной спин-орбитального расщепления дублета $j = l \pm \frac{1}{2}$. Предельные случаи этой картины называют случаем «слабого поля» (взаимодействие с магнитным полем много слабее спин-орбитального взаимодействия) и случаем «сильного поля» (взаимодействие с магнитным полем много сильнее спин-орбитального взаимодействия). Мы начнем с рассмотрения произвольного промежуточного случая.

Для этого возьмем в качестве невозмущенного гамильтониана \widehat{H}_0 оператор

$$\widehat{H}_0 = \widehat{T} + \widehat{V}(r), \quad (51.21)$$

а в качестве оператора возмущения — сумму оператора (51.19) и оператора спин-орбитального взаимодействия (51.5):

$$\widehat{V} = \widehat{V}_{\text{магн}} + \widehat{V}_{sl}, \quad \widehat{V}_{sl} = \frac{\hbar^2}{2\mu^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} (\widehat{\mathbf{s}}\widehat{\mathbf{l}}). \quad (51.22)$$

Пусть ε_{nl} — собственное значение невозмущенного гамильтониана H_0 . При $\widehat{V} = 0$ уровень ε_{nl} вырожден с кратностью

$2(2l + 1)$. Для того чтобы найти, как расщепляется этот уровень под влиянием возмущения, надо построить матрицу оператора \widehat{V} в базисе $2(2l + 1)$ невозмущенных состояний и диагонализировать ее. В § 49 подчеркивалось, что выбирать базис можно по-разному, с точностью до произвольного унитарного преобразования; результат от этого не зависит. В частности, можно взять в качестве базиса $2(2l + 1)$ состояний $|nlm_l m_s\rangle$; $m_l = l, \dots, -l$, $m_s = \pm 1/2$ или $2(2l + 1)$ состояний $|nljm\rangle$; $j = l \pm \frac{1}{2}$, $m = j, \dots, -j$.

Матрица оператора $\widehat{V}_{\text{магн}}$ в базисе состояний $|nlm_l m_s\rangle$ диагональна

$$|nlm_l m_s\rangle \widehat{V}_{\text{магн}} |nlm'_l m'_s\rangle = -\mu_0 \mathcal{H} (g_l m_l + g_s m_s) \delta_{m_l m'_l} \delta_{m_s m'_s}. \quad (51.23)$$

Оператор \widehat{V}_{sl} диагонален по $m = m_l + m_s$, но может смешивать состояния с $m_l = m'_l \pm 1$ (соответственно с $m_s = m'_s \pm 1$):

$$|nlm_l m_s\rangle \widehat{V}_{sl} |nlm'_l m'_s\rangle = \frac{\hbar^2}{2\mu^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \right\rangle_{nl} \langle m_l m_s | \widehat{\mathbf{s}} \mathbf{1} | m'_l m'_s \rangle. \quad (51.24)$$

Обозначая

$$\frac{\hbar^2}{2\mu^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \right\rangle_{nl} \equiv \lambda_{nl} \quad (51.25)$$

и используя результаты упр. 11.17, получаем

$$\langle nlm_l m_s | \widehat{V}_{sl} | nlm_l m_s \rangle = \lambda_{nl} m_l m_s, \quad (51.26)$$

$$\langle nl, m_l = m - \frac{1}{2}, m_s = \frac{1}{2} | \widehat{V}_{sl} | nl, m_l = m + \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2} \rangle = \lambda_{nl}.$$

Наоборот, в базисе $|nljm\rangle$ диагональна матрица оператора \widehat{V}_{sl} :

$$\langle nljm | \widehat{V}_{sl} | nlj' m' \rangle = \lambda_{nl} \frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{2} \delta_{jj'} \delta_{mm'}, \quad (51.27)$$

а матрица оператора $\widehat{V}_{\text{магн}}$ диагональна лишь по m , но имеет как диагональные, так и недиагональные элементы по j . Вычислим ее диагональные элементы. Для этого воспользуемся следующим соотношением для произвольного векторного (псевдовекторного) оператора $\widehat{\mathbf{A}}$:

$$\langle \alpha JM | \widehat{A}_z | \alpha JM \rangle = M \frac{\langle \alpha JM | \widehat{\mathbf{A}} \mathbf{J} | \alpha JM \rangle}{J(J+1)}, \quad (51.28)$$

которое мы выведем в § 56. Используя также очевидные тождества

$$\begin{aligned}(\widehat{\mathbf{j}}) &= \frac{1}{2}(\widehat{\mathbf{j}}^2 + \widehat{\mathbf{1}}^2 - \widehat{\mathbf{s}}^2), \\ (\widehat{\mathbf{s}}) &= \frac{1}{2}(\widehat{\mathbf{j}}^2 + \widehat{\mathbf{s}}^2 - \widehat{\mathbf{1}}^2),\end{aligned}\tag{51.29}$$

получаем

$$\langle n l j m | \widehat{V}_{\text{магн}} | n l j m \rangle = -\mu_0 \mathcal{H} g m,\tag{51.30}$$

где g — следующая комбинация констант:

$$g \equiv g_l + \frac{g_s - g_l}{2} \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{j(j+1)}.\tag{51.31}$$

Аналогичным способом можно вычислить и недиагональные элементы

$$\langle n l, j = l + 1/2, m | \widehat{V}_{\text{магн}} | n l, j = l - 1/2, m \rangle.$$

Случай «слабого поля»: $\mu_0 \mathcal{H} \ll \lambda_{nl}$. В этом случае удобно воспользоваться базисом $|n l j m\rangle$, рассматривая взаимодействие с магнитным полем $\widehat{V}_{\text{магн}}$ как малое возмущение гамильтониана $\widehat{H}_0 + \widehat{V}_{sl}$. В низшем порядке теории возмущений расщепление каждого из уровней дублета ($n l, j = l \pm 1/2$) определяется диагональными элементами (51.30) оператора $\widehat{V}_{\text{магн}}$:

$$\Delta \varepsilon_{n l j m} = -\mu_0 \mathcal{H} g m, \quad m = j, \dots, -j.\tag{51.32}$$

Вырождение уровня ε_{nl} снимается полностью. Расстояние между уровнями $\varepsilon_{n l, j=l \pm 1/2}$ в отсутствие магнитного поля гораздо больше, чем расстояние между подуровнями каждого из них при наложении поля. Если не учитывать влияние спин-орбитального взаимодействия \widehat{V}_{sl} на радиальные волновые функции электрона $R_{nl}(r)$ (и следовательно, на величину λ_{nl}), то по формуле (51.27) получаем

$$\varepsilon_{n l, j=l+1/2} - \varepsilon_{n l, j=l-1/2} = \lambda_{nl}(2l+1)/2.\tag{51.33}$$

Случай «сильного поля»: $\mu_0 \mathcal{H} \gg \lambda_{nl}$. Здесь удобно воспользоваться базисом $|n l m_l m_s\rangle$. Общую картину расщепления уровня ε_{nl} показывает формула (51.23), согласно которой орбитальный и спиновый магнитные моменты электрона взаимодействуют с внешним полем независимо друг от друга:

$$\Delta \varepsilon_{n l m_l m_s} = -\mu_0 \mathcal{H} (g_l m_l + g_s m_s).\tag{51.34}$$

Небольшие сдвиги уровней $\varepsilon_{n l m_l m_s}$, обусловленные спин-орбитальным взаимодействием, можно рассчитать по формуле (51.26).

3. Расщепление атомных уровней в постоянном однородном электрическом поле (эффект Штарка)

Взаимодействие атомного электрона с постоянным однородным электрическим полем \mathcal{E} определяется оператором

$$\widehat{V}_{эл} = -\widehat{\mathbf{d}}\mathcal{E} = -\widehat{d}_z\mathcal{E}, \quad (51.35)$$

где

$$\widehat{\mathbf{d}} = e\mathbf{r} \quad (51.36)$$

оператор электрического дипольного момента атома. Это взаимодействие не зависит от спина электрона, поэтому мы рассмотрим задачу об эффекте Штарка, отвлекаясь от наличия у электрона спина.

Пусть ε_{nl} — некоторый уровень электрона в невозмущенном атоме, не вырожденный по l . Все $(2l + 1)$ состояний $|nlm\rangle$, соответствующих этому уровню, имеют одинаковую четность $(-1)^l$. Поэтому любые матричные элементы оператора $\widehat{\mathbf{d}}$ в обкладках этих состояний строго равны нулю:

$$\langle nlm|\widehat{\mathbf{d}}|nlm'\rangle = 0. \quad (51.37)$$

Таким образом, влияние электрического поля на атом проявляется, только начиная со второго порядка теории возмущений. Согласно (49.26) имеем

$$\Delta\varepsilon_{nl}^{(2)}(m) = \sum_{n'l'm' \neq nlm} \frac{|\langle n'l'm'| -ez\mathcal{E}|nlm\rangle|^2}{\varepsilon_{nl} - \varepsilon_{n'l'}}. \quad (51.38)$$

Матричные элементы $\langle n'l'm'|z|nlm\rangle$ подчиняются правилам отбора:

$$\text{а) } l' = l \pm 1, \quad \text{б) } m' = m; \quad (51.39)$$

они непосредственно следуют из формулы (Д7.19) для интеграла

$$\int Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) Y_{10}(\theta) Y_{lm}(\theta, \varphi) \sin \theta \, d\theta \, d\varphi,$$

к которой сводится вычисление этих матричных элементов. Из той же формулы (см. также (Д7.12)) следует, кроме того

$$\langle n'l'm|z|nlm\rangle = \langle n'l', -m|z|nl, -m\rangle. \quad (51.40)$$

Учитывая (51.39) и (51.40), окончательно получаем

$$\Delta\varepsilon_{nl}^{(2)}(|m\rangle) = e^2\mathcal{E}^2 \sum_{n',l'=\pm 1} \frac{|\langle n'l'm|z|nlm\rangle|^2}{\varepsilon_{nl} - \varepsilon_{n'l'}}. \quad (51.41)$$

Таким образом, в отличие от эффекта Зеемана вырождение уровня ε_{nl} снимается не полностью: остается двукратное вырождение подуровней с $m \neq 0$ по знаку проекции орбитального момента. Величина расщепления уровня, как видно из (51.41), пропорциональна квадрату напряженности поля \mathcal{E} . Это явление принято называть *квадратичным эффектом Штарка*.

В атоме водорода расщепление уровней в однородном электрическом поле пропорционально не квадрату, а первой степени \mathcal{E} — *линейный эффект Штарка*. Причиной такого исключительного поведения является «случайное» вырождение по l уровня атома водорода, в результате которого электрон может находиться на определенном уровне в состоянии, четность которого не определена (см. § 35). Это обстоятельство снимает запрет типа (51.37) на матричные элементы оператора \hat{d} между состояниями, принадлежащими одному и тому же уровню. Следовательно, при рассмотрении эффекта Штарка в атоме водорода (и, разумеется, в водородоподобных ионах) надо пользоваться вариантом теории возмущений для вырожденных уровней.

В качестве примера рассмотрим 1-й возбужденный уровень ($n = 2$) атома водорода. Согласно § 35 ему соответствуют следующие четыре линейно независимых состояния:

$$\begin{aligned} |nlm\rangle &= |200\rangle = R_{20}(r)Y_{00}, \\ |210\rangle &= R_{21}(r)Y_{10}(\theta), \\ |211\rangle &= R_{21}(r)Y_{11}(\theta, \varphi), \\ |21, -1\rangle &= R_{21}(r)Y_{1, -1}(\theta, \varphi). \end{aligned} \quad (51.42)$$

Легко видеть, что секулярное уравнение (49.40) для оператора возмущения (51.35) принимает вид

$$\begin{vmatrix} \Delta\varepsilon & V_{12} & 0 & 0 \\ V_{21} & \Delta\varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta\varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Delta\varepsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (51.43)$$

Прямые вычисления недиагональных матричных элементов дают (см. упр. 9.13)

$$V_{12} = V_{21} = -3|e|a\mathcal{E}_0, \quad (51.44)$$

e — заряд электрона, a — атомная единица длины. Корнями секулярного уравнения (51.43) являются

$$\Delta\varepsilon_1 = V_{12}, \Delta\varepsilon_2 = -V_{12}, \Delta\varepsilon_3 = 0, \Delta\varepsilon_4 = 0. \quad (51.45)$$

Следовательно, исходный уровень с энергией ε_0 расщепляется в электрическом поле на три уровня с энергиями:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_0 + \Delta\varepsilon_1 = \varepsilon_0 - 3|e|a\mathcal{E}_0, \varepsilon_2 = \varepsilon_0 + \Delta\varepsilon_2 = \varepsilon_0 - 3|e|a\mathcal{E}_0, \varepsilon_3 = \varepsilon_0. \quad (51.46)$$

Энергии ε_1 соответствует состояние

$$\varphi_1 = 2^{-1/2}(|200\rangle + |210\rangle), \quad (51.47)$$

энергии ε_2 соответствует состояние

$$\varphi_2 = 2^{-1/2}(|200\rangle - |210\rangle), \quad (51.48)$$

а уровень с энергией ε_3 двукратно вырожден — ему отвечают две линейно независимые функции:

$$|21\ 1\rangle \quad \text{и} \quad |21, -1\rangle. \quad (51.49)$$

§ 52. Магнитные и электрические свойства вещества

Главная цель данного параграфа — показать на конкретных примерах, как «проявляется» квантовая механика отдельных атомов в макроскопических свойствах вещества. При этом мы познакомимся с практическим применением теории возмущений для описания смешанных состояний.

1. Магнитная восприимчивость парамагнетиков и диамагнетиков

Как известно из электродинамики, магнитные свойства вещества принято характеризовать магнитной восприимчивостью χ , которая определяется следующим образом:

$$\chi = -\frac{1}{\mathcal{H}} \frac{\partial F}{\partial \mathcal{H}}, \quad (52.1)$$

где F — свободная энергия единицы объема вещества в магнитном поле \mathcal{H} . В статистической физике показывается, что свободная

энергия просто связана со статистической суммой $Z(\beta)$ смешанного состояния, в котором находятся атомы вещества:

$$F = -\frac{N}{\beta} \ln Z(\beta), \quad (52.2)$$

N — количество атомов в единице объема.

Рассматривая взаимодействие атомов с магнитным полем в качестве возмущения, мы можем воспользоваться результатами § 50 для вычисления свободной энергии. Согласно (50.39) имеем

$$Z(\beta) = Z_0(\beta) \left(1 - \beta \sum_n \rho_n^{(0)} V_{nn} - \frac{\beta}{2} \sum_{nm} |V_{nm}|^2 \frac{\rho_n^{(0)} - \rho_m^{(0)}}{\varepsilon_n^{(0)} - \varepsilon_m^{(0)}} \right). \quad (52.3)$$

Это есть статистическая сумма атома с точностью до членов $\beta^2 V^2$. Подставляя ее в (52.2) и разлагая логарифм в ряд с точностью до квадратичных членов, получаем

$$F = F_0 + N \sum_n \rho_n^{(0)} V_{nn} - \frac{\beta}{2} \sum_{nm} |V_{nm}|^2 \frac{\rho_m^{(0)} - \rho_n^{(0)}}{\varepsilon_n^{(0)} - \varepsilon_m^{(0)}} + \frac{\beta N}{2} \left(\sum_n \rho_n^{(0)} V_{nn} \right)^2, \quad (52.4)$$

где

$$F_0 = -\frac{N}{\beta} \ln Z_0(\beta) \quad (52.5)$$

— свободная энергия единицы объема вещества при $\mathcal{H} = 0$.

Найдем магнитную восприимчивость вещества в слабом магнитном поле. Согласно (51.6) стационарные состояния изолированного атома в отсутствие магнитного поля можно характеризовать квантовыми числами n, l, s, j, m_j , а энергия состояния определяется квантовыми числами n, j по формуле (51.16).

Согласно (31.14) статистический вес чистого состояния в смешанном состоянии определяется его энергией, причем с увеличением энергии он экспоненциально уменьшается. Поэтому при небольших температурах основной вклад дают состояния с минимальной энергией. Если ограничиться учетом вклада только этих состояний, то для того, чтобы отличить одно состояние от другого, достаточно указать значение квантового числа m_j проекции полного момента на ось квантования. Таким образом, низшему энергетическому уровню изолированного атома соответствуют $2j + 1$

состояний $|m_j\rangle$, каждое из которых имеет статистический вес

$$\rho_{m_j}^{(0)} = 1/(2j + 1), \quad (52.6)$$

Согласно § 51 матрица оператора взаимодействия атома с магнитным полем \mathcal{H} в линейном приближении по \mathcal{H} имеет вид

$$\langle m_j | \widehat{V} | m'_j \rangle = -\mu_0 g \mathcal{H} m_j \delta_{m_j m'_j}. \quad (52.7)$$

Следовательно, в этом случае

$$\sum_{m_j=-j}^j \rho_{m_j}^{(0)} \langle m_j | \widehat{V} | m_j \rangle = 0, \quad (52.8)$$

а свободная энергия (52.4) с учетом формулы (50.39) принимает вид

$$F = F_0 - \frac{\beta N}{2} \frac{(\mu_0 g \mathcal{H})^2}{2j + 1} \sum_{m_j=-j}^j m_j^2,$$

т. е.

$$F = F_0 - \frac{\beta N}{6} (\mu_0 g \mathcal{H})^2 j(j + 1). \quad (52.9)$$

Подставляя это значение F в (52.1), находим

$$\chi = \frac{\beta N}{3} (\mu_0 g)^2 j(j + 1). \quad (52.10)$$

Следовательно, в линейном приближении по \mathcal{H} магнитная восприимчивость оказывается положительной, что свойственно парамагнетикам. Заметим, что в этом случае χ обратно пропорционально температуре T .

Если $j = 0$, то магнитные свойства вещества связаны с членом в гамильтониане, пропорциональном \mathcal{H}^2 . Рассмотрим вклад этого члена в (52.4). Согласно (42.3) для него имеем

$$N \frac{1}{2j + 1} \sum_{m_j} \langle m_j | \frac{e^2}{8mc^2} \sum_i [\mathcal{H} \times \mathbf{r}_i]^2 | m_j \rangle = \frac{e^2 \mathcal{H}^2 N}{12mc^2} \sum_i \langle r_i^2 \rangle, \quad (52.11)$$

где $\langle r_i^2 \rangle$ — дисперсия координатного распределения i -го электрона на низшем энергетическом уровне атома (здесь мы воспользовались результатом упр. 11.18). Отсюда находим с точностью до членов \mathcal{H}^2 :

$$F = F_0 + \frac{e^2 \mathcal{H}^2 N}{12mc^2} \sum_i \langle r_i^2 \rangle. \quad (52.12)$$

Подставляя в (52.1), получаем

$$\chi = -\frac{e^2 N}{6\pi c^2} \sum_i \langle r_i^2 \rangle. \quad (52.13)$$

Отрицательный знак χ говорит о том, что квадратичный по \mathcal{H} член в гамильтониане ответствен за диамагнитные свойства вещества. При этом \mathcal{H} не зависит от температуры.

2. Теория диэлектрической восприимчивости

Теперь обратимся к электрическим свойствам диэлектриков. Согласно электродинамике диэлектрическая восприимчивость (коэффициент поляризации) вещества определяется соотношением

$$\kappa = -\frac{1}{\mathcal{E}} \frac{\partial F}{\partial \mathcal{E}}, \quad (52.14)$$

где F — свободная энергия единицы объема вещества в электрическом поле \mathcal{E} . Следовательно, мы опять можем воспользоваться формулой (52.4) для нахождения свободной энергии, если известна матрица оператора возмущения. Будем считать, что все энергетические уровни атома имеют определенную четность. Как было показано в § 51, в этом случае все диагональные элементы матрицы оператора возмущения равны нулю, а поэтому диэлектрические свойства определяются недиагональными элементами. В этом случае (52.4) принимает вид

$$F = F_0 - \frac{N}{2} \sum_{\substack{nm \\ n \neq m}} |V_{nm}|^2 \frac{\rho_m^{(0)} - \rho_n^{(0)}}{\varepsilon_n^{(0)} - \varepsilon_m^{(0)}}, \quad (52.15)$$

где

$$V_{nm} = -e\mathcal{E} \langle n | \hat{z} | m \rangle. \quad (52.16)$$

Если температура такова, что заселено только основное ($n = 0$) состояние, то

$$\rho_n^{(0)} = \delta_{n0} \quad (52.17)$$

и (52.15) сводится к

$$F = F_0 + Ne^2 \mathcal{E}^2 \sum_{m \neq 0} \frac{|\langle 0 | \hat{z} | m \rangle|^2}{\varepsilon_0^{(0)} - \varepsilon_m^{(0)}}. \quad (52.18)$$

Подставляя это значение свободной энергии в (52.14), получаем

$$\varkappa = 2e^2 N \sum_{m \neq 0} \frac{|\langle 0 | \hat{z} | m \rangle|^2}{\varepsilon_m^{(0)} - \varepsilon_0^{(0)}}. \quad (52.19)$$

Поскольку $\varepsilon_m^{(0)} > \varepsilon_0^{(0)}$, диэлектрическая восприимчивость всегда положительна. Как и диамагнитная восприимчивость, \varkappa не зависит от температуры.

Диэлектрическая восприимчивость вещества, отнесенная к одному атому ($\varkappa \rightarrow \varkappa/N$) называется *поляризуемостью* атома данного вещества.

Упражнения к лекции 15

15.1. Показать, что суммарный полный момент количества движения двух электронов в атоме гелия есть интеграл движения, а суммарный орбитальный момент и суммарный спин, вообще говоря, не сохраняются. Взаимодействие каждого электрона с ядром взять в виде

$$\hat{V}(r) = -\frac{2e^2}{r} + \frac{e^2 \hbar^2}{\mu^2 c^2 r^3} (\hat{\mathbf{s}} \hat{\mathbf{1}}),$$

а взаимодействие электронов друг с другом — в виде

$$\hat{V}_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}.$$

Движением ядра пренебречь.

15.2. Бесспиновая частица движется в кулоновском поле. Найти расщепление энергетического уровня с $n = 2$ при наложении слабых однородных взаимно перпендикулярных электрического и магнитного полей.

15.3. Найти расщепление энергетического уровня атома водорода с $n = 3$ при помещении его в однородное электрическое поле. Тонкой структурой спектра пренебречь.

15.4. Атом, находящийся внутри кристалла, испытывает действие аксиально-симметричного электрического поля вида $\Delta V = f(r)P_4(\cos \theta)$. Как расщепится уровень атома с полным моментом J за счет этого взаимодействия? Показать, что центр тяжести новых уровней совпадает с положением невозмущенного уровня (центр тяжести системы уровней определяется как их

средняя энергия, причем статистический вес каждого уровня равен кратности его вырождения).

15.5. Рассчитать расщепление уровней сверхтонкой структуры низшего состояния атома водорода (см. упр. 14.6) при помещении его в постоянное однородное магнитное поле \mathcal{H} . При каком значении напряженности \mathcal{H} это поле можно считать слабым (сильным)?

15.6. Вычислить напряженность магнитного поля, создаваемого в центре атома водорода при движении электрона в состояниях $2p$.

15.7. Найти электрический квадрупольный момент основного состояния ядра ^{17}F , считая, что (согласно одночастичной модели оболочек) оно представляет собой «инертный» неподвижный остов с нулевым спином, образованный ядром ^{16}O , в поле которого движется протон в состоянии $1d_{5/2}$. Потенциал взаимодействия протона с остовом считать осцилляторным с параметром $\hbar\omega = 16$ МэВ. Найти также квадрупольный момент возбужденного состояния $1d_{3/2}$.

15.8. Вычислить диамагнитную восприимчивость атома гелия, используя волновую функцию основного состояния, найденную в § 46.

15.9. Оценить поляризуемость атома водорода, учитывая только члены, отвечающие первому возбужденному уровню. Показать, что найденное значение является нижней оценкой поляризуемости. Как получить верхнюю оценку?

Раздел 4

ТЕОРИЯ СИММЕТРИИ

ЛЕКЦИЯ 16

§ 53. Понятие симметрии в квантовой механике

Понятие симметрии играет исключительно важную роль и в классической, и в квантовой физике. Как известно, в классической механике знание свойств симметрии функции Лагранжа или функции Гамильтона системы позволяет найти интегралы движения, не прибегая к решению уравнений движения. В квантовой механике мы имеем дело с оператором Гамильтона — гамильтонианом, и свойства симметрии гамильтониана проявляются в разнообразных физических свойствах системы. В предыдущих разделах мы уже не раз встречались с примерами такого проявления. Задача данного раздела — систематизировать этот материал, изложить основные вопросы теории симметрии в квантовой механике на единой математической основе, показать еще не встречавшиеся нам типы симметрии и их следствия.

Говоря о свойствах симметрии гамильтониана, мы имеем в виду инвариантность гамильтониана при тех или иных преобразованиях пространства динамических переменных ξ , характеризующих систему. Так, гамильтониан частицы, движущейся в сферически-симметричном поле $V(r)$, инвариантен относительно произвольных поворотов системы координат в трехмерном пространстве; он инвариантен также относительно операции инверсии ($\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$). Следствием сферической симметрии поля является сохранение момента количества движения частицы. Этот результат известен и в классической механике (хотя его математическая формулировка в классической и в квантовой механике не одна и та же). Однако в квантовой механике следствия сферической симметрии гораздо богаче, чем в классической. Из § 32 мы знаем, что к ним относится «обязательное» вырождение уровней частицы по магнитному квантовому числу — свойство, не имеющее аналога в классической механике. Другим примером чисто

квантово-механического следствия симметрии может служить сохранение четности состояния, когда гамильтониан системы инвариантен относительно инверсии (см. § 12). Ниже мы обсудим три аспекта проблемы симметрии в квантовой механике: симметрия и интегралы движения; симметрия и вырождение энергетических уровней; симметрия и правила отбора. Проявления симметрии при столкновениях частиц будут рассмотрены в соответствующем разделе курса.

1. Симметрия и интегралы движения

Пусть ξ — совокупность динамических переменных квантовой системы в некотором n -мерном пространстве (конфигурационном пространстве). Введем оператор \widehat{g} невырожденного линейного преобразования пространства, который ставит в соответствие вектору ξ другой вектор $\xi' = \widehat{g}\xi$. В общем случае оператор \widehat{g} может зависеть от параметра или от нескольких параметров, которые мы обозначим символом η . Итак,

$$\xi' = \widehat{g}(\eta)\xi. \quad (53.1)$$

Поскольку преобразование невырожденное, существует обратный оператор $\widehat{g}^{-1}(\eta)$, осуществляющий соответствие:

$$\xi = \widehat{g}^{-1}(\eta)\xi'. \quad (53.2)$$

Примером рассматриваемого преобразования может служить поворот исходной системы координат (x, y, z) на некоторый заданный угол вокруг заданной оси; например, поворот на угол α вокруг оси z :

$$\begin{aligned} x' &= x \cos \alpha + y \sin \alpha, \\ y' &= -x \sin \alpha + y \cos \alpha, \\ z' &= z. \end{aligned} \quad (53.3)$$

Оператор $\widehat{g}_z(\alpha)$ имеет в этом случае вид

$$\mathbf{r}' = \widehat{g}_z(\alpha)\mathbf{r}, \quad \widehat{g}_z(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha & 0 \\ -\sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (53.4)$$

Преобразование динамических переменных (53.1) индуцирует преобразование всех векторов $\psi(\xi)$ пространства состояний

физической системы и соответствующее ему преобразование всех операторов физических величин:

$$\psi \rightarrow \psi' = \widehat{S}(\eta)\psi, \quad (53.5)$$

$$\widehat{F} \rightarrow \widehat{F}' = \widehat{S}\widehat{F}\widehat{S}^{-1}. \quad (53.6)$$

В § 20 было показано, что оператор $\widehat{S}(\eta)$ удовлетворяет в общем случае уравнению

$$\widehat{S}(\eta)\psi(\xi) = \psi(\widehat{g}^{-1}(\eta)\xi). \quad (53.7)$$

Отсюда мы получили, в частности, операторы трансляции $\widehat{T}(\mathbf{a})$ и поворота $\widehat{R}(\mathbf{n}, \alpha)$, выразив их затем через операторы импульса $\widehat{\mathbf{p}}$ и момента импульса частицы $\widehat{\mathbf{l}}$ (соотношения (20.14) и (20.15)):

$$\widehat{T}(\mathbf{a}) = e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{a}\widehat{\mathbf{p}}}, \quad (53.8)$$

$$\widehat{R}(\mathbf{n}, \alpha) = e^{\frac{i}{\hbar}\alpha(\mathbf{n}\widehat{\mathbf{l}})}. \quad (53.9)$$

Пусть некоторое преобразование динамических переменных $\widehat{g}\xi$ оставляет без изменений гамильтониан системы \widehat{H} . Это означает, что оператор $\widehat{S}(\eta)$, соответствующий преобразованию $\widehat{g}(\eta)$, коммутирует с \widehat{H} :

$$[\widehat{H}, \widehat{S}(\eta)] = 0. \quad (53.10)$$

Действительно, согласно (53.6) имеем

$$\widetilde{\widehat{H}} = \widehat{S}\widehat{H}\widehat{S}^{-1} = \widehat{H}, \quad \text{т.е.} \quad \widehat{S}\widehat{H} = \widehat{H}\widehat{S}. \quad (53.11)$$

Из (53.10) следует, что если оператор $\widehat{S}(\eta)$ можно выразить через оператор какой-либо физической величины \widehat{F} , то этот оператор также коммутирует с \widehat{H} :

$$[\widehat{H}, \widehat{F}] = 0, \quad (53.12)$$

а, следовательно, соответствующая физическая величина \widehat{F} является интегралом движения для системы с гамильтонианом \widehat{H} .

В качестве примера рассмотрим изолированную систему N бесспиновых частиц, которые могут быть связаны между собой какими-то силами. Гамильтониан такой системы

$$\hat{H} \sum_i \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2\mu_i} + \sum_{i < j} V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (53.13)$$

инвариантен относительно преобразования трансляции при любом сдвиге \mathbf{a} ; это есть следствие однородности нашего пространства. Оператор трансляции $\hat{T}(\mathbf{a})$ для системы N частиц есть произведение соответствующих одночастичных операторов (53.8) и, следовательно, выражается через оператор полного импульса системы

$$\hat{T}(\mathbf{a}) = e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{a} \hat{\mathbf{P}}}, \quad (53.14)$$

$$\hat{\mathbf{P}} = \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{p}}_i. \quad (53.15)$$

Таким образом, из свойства однородности пространства вытекает коммутационное соотношение

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{P}}] = 0 \quad (53.16)$$

и, следовательно, закон сохранения полного импульса изолированной физической системы.

Если же система находится в однородном поле, гамильтониан инвариантен только относительно трансляций, перпендикулярных полю; значит, в этом случае сохраняется только поперечная компонента полного импульса.

Аналогичным способом можно показать, что из свойства изотропности пространства вытекает закон сохранения полного орбитального момента системы бесспиновых частиц:

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}] = 0, \quad (53.17)$$

где

$$\hat{\mathbf{L}} = \sum_{i=1}^N [\mathbf{r}_i \times \hat{\mathbf{p}}_i]. \quad (53.18)$$

Для этого, отправляясь от (53.9), надо построить оператор поворота для системы частиц

$$\hat{R}(\mathbf{n}, \alpha) = e^{\frac{i}{\hbar} \alpha \left(n \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{l}}_i \right)} = e^{\frac{i}{\hbar} \alpha (\mathbf{n} \hat{\mathbf{L}})} \quad (53.19)$$

и воспользоваться соотношением (53.10).

Сложнее обстоит дело с частицами, обладающими спином. В лекции 10 мы сформулировали основные положения математической теории спина в полной аналогии с теорией орбитального момента. Продолжая эту аналогию, построим оператор поворота для спиновой волновой функции в форме (53.9):

$$\widehat{R}_s(\mathbf{n}, \alpha) = e^{\frac{i}{\hbar}\alpha(\mathbf{n}\widehat{\mathbf{s}})} \quad (53.20)$$

(в частном случае $s = \frac{1}{2}$ свойства этого оператора уже разбирались в упр. 10.12). Полный оператор поворота, трансформирующий при повороте системы координат и пространственную, и спиновую части волновой функции частиц, есть произведение соответствующих операторов:

$$\widehat{R}(\mathbf{n}, \alpha) e^{\frac{i}{\hbar}\alpha(\mathbf{n}\widehat{\mathbf{l}})} e^{\frac{i}{\hbar}\alpha(\mathbf{n}\widehat{\mathbf{s}})} = e^{\frac{i}{\hbar}\alpha(\mathbf{n}\widehat{\mathbf{J}})}; \quad \widehat{\mathbf{J}} = \widehat{\mathbf{l}} + \widehat{\mathbf{s}}. \quad (53.21)$$

Выражение (53.21) естественно обобщается на случай системы многих частиц; в этом случае $\widehat{\mathbf{J}}$ — оператор полного момента количества движения всей системы:

$$\widehat{\mathbf{J}} = \sum_{i=1}^N (\widehat{\mathbf{l}}_i + \widehat{\mathbf{s}}_i). \quad (53.22)$$

Гамильтониан изолированной системы частиц со спином имеет более сложный вид, нежели (53.13). Однако независимо от характера спиновых взаимодействий он, как и гамильтониан (53.13), инвариантен относительно любых поворотов: это есть следствие изотропности пространства. Значит, согласно (53.10) он коммутирует с оператором (53.21):

$$[\widehat{H}, e^{\frac{i}{\hbar}\alpha(\mathbf{n}\widehat{\mathbf{J}})}] = 0, \quad (53.23)$$

откуда следует закон сохранения полного момента изолированной системы:

$$[\widehat{H}, \widehat{\mathbf{J}}] = 0. \quad (53.24)$$

Подчеркнем, что если частицы обладают спином, то ни сохранение полного орбитального момента (соотношение (53.17)), ни сохранение полного спина системы (соотношение $[\widehat{H}, \widehat{\mathbf{S}}] = 0$) не вытекают из общих свойств симметрии пространства. Сохранение этих величин может быть лишь следствием особых свойств гамильтониана системы; например, орбитальный момент и спиновый момент системы сохраняются по отдельности, если отсутствует спин-орбитальное взаимодействие.

2. Симметрия и вырождение энергетических уровней

Рассмотрение этого вопроса мы начнем с доказательства одной важной теоремы: если среди интегралов движения некоторой физической системы есть такие, что их операторы не коммутируют между собой, то энергетические уровни этой системы вырождены.

Пусть \hat{A} и \hat{B} — два таких оператора. Согласно условию теоремы, справедливы соотношения

$$[\hat{H}, \hat{A}] = 0, \quad [\hat{H}, \hat{B}] = 0, \quad (53.25)$$

$$[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0. \quad (53.26)$$

Последнее из них означает (см. § 4), что операторы \hat{A} и \hat{B} не имеют общей полной системы собственных функций, т. е. могут иметь какую-то общую собственную функцию лишь случайно. С точностью до таких отдельных совпадений можно утверждать, что если

$$\hat{A}\varphi_n = A_n\varphi_n, \quad (53.27)$$

т. е. φ_n — собственная функция оператора \hat{A} , то

$$\hat{B}\varphi_n \neq \text{const} \cdot \varphi_n. \quad (53.28)$$

Пусть φ_n — одновременно собственная функция оператора \hat{A} и \hat{H} (такой выбор обеспечивается первым соотношением (53.25)). Это значит, что

$$\hat{H}\varphi_n = E_n\varphi_n, \quad (53.29)$$

где E_n — энергия некоторого уровня системы. Подействуем на правую и левую части этого равенства оператором \hat{B} :

$$\hat{B}(\hat{H}\varphi_n) = \hat{B}(E_n\varphi_n) \quad (53.30)$$

и переставим операторы \hat{B} и \hat{H} , пользуясь вторым соотношением (53.25):

$$\hat{H}(\hat{B}\varphi_n) = E_n(\hat{B}\varphi_n). \quad (53.31)$$

Полученное соотношение показывает, что функция $\hat{B}\varphi_n$ тоже является собственной функцией гамильтониана, соответствующей собственному значению E_n . Однако согласно (53.28) она не сводится к φ_n . Таким образом, уровню E_n соответствуют по крайней

мере две разные волновые функции — φ_n и $\widehat{B}\varphi_n$, т. е. этот уровень вырожден. Теорема доказана.

Легко увидеть связь доказанной теоремы с проблемой симметрии: под \widehat{A} и \widehat{B} мы можем понимать операторы двух преобразований динамических переменных системы, оставляющих неизменным гамильтониан системы и не коммутирующих между собой; если такие преобразования симметрии существуют, уровни системы вырождены.

Обратимся к хорошо известному примеру. Пусть бесспиновая частица находится в сферически-симметричном поле. Уровни такой системы вырождены с кратностью $2l + 1$. Проанализируем причину вырождения с точки зрения доказанной выше теоремы.

Гамильтониан $\widehat{H} = \widehat{T} + \widehat{V}(r)$ инвариантен относительно поворотов системы координат вокруг любой оси, проходящей через силовой центр (начало координат). Рассмотрим поворот вокруг осей x и y . Согласно (53.9) им соответствуют операторы

$$\begin{aligned}\widehat{R}_x(\alpha) &= e^{\frac{i}{\hbar}\alpha\widehat{l}_x}, \\ \widehat{R}_y(\beta) &= e^{\frac{i}{\hbar}\beta\widehat{l}_y},\end{aligned}\tag{53.32}$$

которые коммутируют с гамильтонианом

$$[\widehat{H}, \widehat{R}_x(\alpha)] = [\widehat{H}, \widehat{R}_y(\beta)] = 0,\tag{53.33}$$

что соответствует сохранению проекций момента частицы на оси x и y .

$$[\widehat{H}, \widehat{l}_x] = [\widehat{H}, \widehat{l}_y] = 0.\tag{53.34}$$

Однако операторы (53.32) не коммутируют между собой (см. упр. 5.9):

$$[\widehat{R}_x(\alpha), \widehat{R}_y(\beta)] \neq 0\tag{53.35}$$

(как не коммутируют между собой и операторы $\widehat{l}_x, \widehat{l}_y$). Таким образом, условие теоремы выполнено, и поэтому уровни системы вырождены.

Итак, вырождение энергетических уровней физической системы всегда указывает на то, что гамильтониан системы обладает какой-то совокупностью свойств симметрии, причем среди соответствующих операторов преобразования симметрии обязательно есть не коммутирующие между собой. Используя теорию симметрии на практике, мы будем придерживаться следующего нестро-го, но очень полезного правила: чем выше, полнее симметрия

гамильтониана (т.е. чем большим количеством разных свойств симметрии он обладает), тем больше степень вырождения энергетических уровней системы, и наоборот.

Обратимся снова к примеру. Пусть заряженная бесспиновая частица находится в поле со сферически-симметричным потенциалом $V(r)$. Наложим на эту систему постоянное однородное магнитное поле \mathcal{H} . Мы знаем из § 51, что вырождение уровней по магнитному квантовому числу m в таком поле снимается (эффект Зеемана): каждый уровень E_{nl} расщепляется на $2l + 1$ подуровней $E_{nl}(m)$, $m = l, l - 1, \dots, -l$. Это связано с тем, что симметрия гамильтониана возмущенной системы

$$\hat{H} = \hat{T} + V(r) - \hat{\mu}_l \mathcal{H} \quad (53.36)$$

беднее, чем симметрия невозмущенного гамильтониана. При наложении магнитного поля сферическая симметрия исчезла, осталась лишь аксиальная симметрия: гамильтониан (53.36) инвариантен относительно любых поворотов вокруг оси, направленной по вектору \mathcal{H} . Однако повороты вокруг одной и той же оси коммутируют между собой, поэтому вырождение уровней исчезло.

Продолжим рассмотрение выбранного примера. Пусть теперь на нашу систему наложено не магнитное, а постоянное однородное электрическое поле \mathcal{E} . Мы знаем из теории эффекта Штарка (§ 51), что и в этом случае вырождение уровней снимается. Однако оно снимается не полностью, как при наложении магнитного поля, а частично: остается вырождение уровней системы по знаку проекции момента на направление поля

$$E_{nl}(m) = E_{nl}(-m). \quad (53.37)$$

В чем дело? Ведь и в случае магнитного поля, и в случае электрического поля возмущение меняет сферическую симметрию гамильтониана на аксиальную. Почему же характер расщепления уровней в этих двух случаях неодинаков?

Доказанная выше общая теорема подсказывает нам, что во втором случае возмущенный гамильтониан обладает помимо аксиальной симметрии еще какими-то свойствами симметрии, которые просто не видны с первого взгляда. Чтобы выявить их, сравним внимательнее операторы взаимодействия частицы с внешним полем в первом и во втором случаях (пусть при этом ось z направлена по вектору \mathcal{H} или \mathcal{E}):

$$\Delta \hat{H}_{\text{магн}} = -g \hat{l}_z \mathcal{H} = (x \hat{p}_y - y \hat{p}_x) \mathcal{H}, \quad (53.38)$$

$$\Delta \hat{H}_{\text{эл}} = -ez \mathcal{E}. \quad (53.39)$$

Действительно, видно, что оператор $\Delta\hat{H}_{\text{эл}}$ инвариантен относительно отражений в любой плоскости, проходящей через ось симметрии (ось z), тогда как оператор $\Delta\hat{H}_{\text{магн}}$ таким свойством симметрии не обладает. Поскольку операции отражения в плоскости и поворот вокруг оси, лежащей в ней, не коммутируют между собой, вырождение уровней при наложении электрического поля снимается не полностью.

Рассмотренный пример дает ключ к объяснению явления «случайного» вырождения уровней, с которым мы встретились в §§ 35 и 36. Напомним, что в двух случаях сферически-симметричного поля — кулоновское поле и изотропный гармонический осциллятор — уровни частицы оказываются вырожденными не только по m («обязательное» вырождение), но и по орбитальному квантовому числу l . Сейчас становится понятным, что «случайное» вырождение также должно иметь своей причиной какую-то особую дополнительную симметрию гамильтониана, которая просто оказывается «скрытой», незаметной для первого взгляда. Действительно, сферическая симметрия (вместе с симметрией относительно инверсии системы координат) не исчерпывает всех свойств симметрии гамильтониана частицы в кулоновском поле и гамильтониана сферически-симметричного гармонического осциллятора. Указать эти дополнительные свойства симметрии и показать, что соответствующие операторы не коммутируют с операторами поворотов, не просто, поскольку в обоих случаях они связаны не с привычными геометрическими преобразованиями, а с более сложными преобразованиями динамических переменных системы.

Мы не будем разбирать этот вопрос до конца. Отметим лишь, что в случае кулоновского поля полная симметрия гамильтониана отчетливо видна в некотором абстрактном 4-мерном пространстве и что «случайное» вырождение уровней связано в этом случае с наличием специфического для кулоновского поля интеграла движения — вектора Рунге–Ленца (см. упр. 9.11); легко проверить (упр. 16.5), что соответствующий оператор не коммутирует с оператором орбитального момента частицы. Для демонстрации богатой симметрии гармонического осциллятора удобно выразить его гамильтониан через операторы рождения и уничтожения квантов колебаний (см. § 25):

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\sum_{i=1}^3 \hat{a}_i^+ \hat{a}_i + \frac{3}{2} \right). \quad (53.40)$$

Легко видеть, что гамильтониан (53.40) инвариантен относитель-

но произвольного унитарного преобразования динамических переменных \hat{a}_i

$$\hat{a}_i \rightarrow \hat{a}'_i = \sum_{k=1}^3 u_{ik} \hat{a}_k, \quad (53.41)$$

где

$$\hat{u}\hat{u}^+ = \hat{I}. \quad (53.42)$$

Говорят, что «случайное» вырождение уровней сферического гармонического осциллятора отражает свойство унитарной симметрии его гамильтониана.

3. Симметрия и правила отбора

В предыдущих разделах не раз возникала следующая ситуация: рассматривая матричный элемент какой-то физической величины $\langle \alpha | \hat{F} | \beta \rangle$, мы могли, не производя вычислений, точно сказать, что он равен нулю. Делалось это всякий раз путем выявления какого-либо качественного несоответствия между свойствами оператора \hat{F} и квантовыми числами состояний $|\alpha\rangle$ и $|\beta\rangle$.

Вот простой пример: чему равен матричный элемент оператора x^2 для состояний $|1s\rangle$ и $|2p, m\rangle$ атома водорода? Ответ: $\langle 1s | x^2 | 2p, m \rangle = 0$. Объяснение: четность состояния частицы с моментом l есть $(-1)^l$; таким образом, состояния $|1s\rangle$ и $|2p, m\rangle$ имеют противоположную четность, однако оператор x^2 четности не меняет, поэтому интеграл равен нулю. Другой пример: найти правило отбора по магнитному квантовому числу для матричных элементов $\langle n_1 l_1 m_1 | \hat{z} | n_2 l_2 m_2 \rangle$. Ответ: $m_1 = m_2$. Объяснение: будем вычислять интеграл в сферических координатах; оператор \hat{z} не содержит азимутального угла φ ; интегрирование по φ вводит к перекрыванию собственных функций оператора \hat{L}_z , т. е. $\langle \Phi_{m_1} | \Phi_{m_2} \rangle = \delta_{m_1 m_2}$.

Очень часто правило отбора формулируется как целая совокупность условий, налагаемых на квантовые числа состояний, для которых вычисляется матричный элемент. Так, в последнем примере мы можем учесть, что оператор \hat{z} меняет четность состояния. Это дает условие $(-1)^{l_1} = -(-1)^{l_2}$. Далее, вычисляя угловую часть интеграла $\langle n_1 l_1 m_1 | \hat{z} | n_2 l_2 m_2 \rangle$ (при этом удобно воспользоваться формулой (Д7.19)), мы видим, что этот интеграл пропорционален коэффициенту Клебша–Гордана $\langle 10, l_2 m_2 | l_1 m_1 \rangle$, который отличен от нуля, только если выполнено «правило треугольника» (41.23): $l_1 + l_2 + 1 = 0$ (заметим, что единица 1 входит

в это символическое соотношение как некий момент количества движения, присущий оператору \hat{z}). Итак, полная совокупность условий, выражающих правила отбора для матричных элементов $\langle n_1 l_1 m_1 | \hat{z} | n_2 l_2 m_2 \rangle$, есть

$$m_1 = m_2, \quad (-1)^{l_1} = -(-1)^{l_2}, \quad I_1 + I_2 + I = 0, \quad (53.43)$$

или, более компактно,

$$m_1 = m_2, \quad l_1 = l_2 \pm 1. \quad (53.44)$$

Общую и строгую математическую основу получения правил отбора для всевозможных матричных элементов в квантовой механике дает теория групп. К изложению ее применения в квантовой механике мы и перейдем.

§ 54. Применение теории групп в квантовой механике

В данном параграфе мы познакомимся с основными направлениями применения теории групп в квантовой механике. При этом общие положения абстрактной теории групп будут считаться известными; мы лишь кратко напомним их, вводя нужные нам обозначения.

1. Некоторые общие положения абстрактной теории групп

1. *Группой* называется конечная или бесконечная совокупность элементов a, b, c, \dots , удовлетворяющая следующим требованиям:

а) определена операция произведения элементов:

$$ab = c,$$

б) среди элементов группы есть единичный элемент E , определенный соотношениями

$$Ea - aE = a,$$

в) справедлив ассоциативный закон перемножения элементов группы:

$$(ab)c = a(bc),$$

г) каждый элемент группы a имеет обратный a^{-1} :

$$aa^{-1} = a^{-1}a = E.$$

Примеры.

1) Группа инверсии, состоящая из двух элементов: i (оператор инверсии) и единичного элемента E , является примером группы второго порядка. Обозначается I .

2) Группа поворотов в 3-мерном пространстве относительно произвольной оси на произвольный угол. Обозначается R_3 . Содержит бесконечное число элементов; является примером непрерывной группы.

3) Группа поворотов на произвольный угол вокруг фиксированной оси (группа поворотов в плоскости). Обозначается R_2 .

4) Группа отражений в плоскости — группа второго порядка. Обозначается σ_h . Содержит оператор отражения в плоскости σ_h и единичный элемент E .

5) Группа поворотов на угол, кратный $2\pi/n$ (где n — целое число), вокруг фиксированной оси — группа n -го порядка. Обозначается C_n . Элемент группы, представляющий поворот на угол $2\pi k/n$ (k — целое число), обозначается C_n^k .

2. *Подгруппой* называется часть элементов группы, сама образующая группу. Например, группа R_2 есть подгруппа группы R_3 (обозначаем $R_2 \subset R_3$).

3. Пусть две группы — G и G' — не имеют общих элементов (кроме единичного), и все элементы одной группы (a, b, c, \dots) коммутируют с элементами другой (a', b', c', \dots). Тогда, очевидно, совокупность элементов aa', ab', \dots тоже составляет группу, порядок которой равен произведению порядков групп G и G' . Эта новая группа называется *прямым произведением групп* G и G' и обозначается $G \times G'$.

Пример: прямое произведение группы инверсии и группы трехмерных вращений. Обозначается $O_3 = R_3 \times I$.

4. Пусть в некотором линейном пространстве L задано множество операторов $\hat{T}(g)$, где $g = a, b, \dots$ — элементы некоторой группы G . Если выполняется условие

$$\hat{T}(ab) = \hat{T}(a)\hat{T}(b), \quad (54.1)$$

то $\hat{T}(g)$ — *представление группы* G . Общие свойства представлений групп:

$$\text{а) } \hat{T}(E) = \hat{I}, \quad \text{б) } \hat{T}(a^{-1}) = [\hat{T}(a)]^{-1}. \quad (54.2)$$

Пространство L называется *пространством представления* $\hat{T}(g)$.

5. Если в L есть подпространства, инвариантные для всех $\widehat{T}(g)$, то представление $\widehat{T}(g)$ называется *приводимым*. Пишем:

$$L = \sum_{\alpha}^{\oplus} L^{\alpha}, \quad (54.3)$$

т. е. пространство L есть *прямая сумма таких инвариантных подпространств* $L^{(\alpha)}$. Если L нельзя разложить на инвариантные подпространства, то представление $\widehat{T}(g)$ называется *неприводимым*.

6. Совокупность линейно независимых элементов (векторов) $\{V_{\mu}^{(\alpha)}\}_{\mu=1}^{f_{\alpha}}$, принадлежащих инвариантному подпространству $L^{(\alpha)}$ и удовлетворяющих соотношению

$$\widetilde{V}_{\mu}^{(\alpha)} \equiv \widehat{T}(g)V_{\mu}^{(\alpha)} = \sum_{\mu'=1}^{f_{\alpha}} D_{\mu'\mu}^{(\alpha)}(g)V_{\mu'}^{(\alpha)}, \quad (54.4)$$

называется *базисом представления*, а соответствующие матрицы $D_{\mu'\mu}^{(\alpha)}(g)$ — *матрицами представления*. Как видно из (54.4) и (54.1), матрицы представления группы удовлетворяют соотношению

$$D_{\mu'\mu}^{(\alpha)}(ab) = \sum_{\nu=1}^{f_{\alpha}} D_{\mu'\nu}^{(\alpha)}(a)D_{\nu\mu}^{(\alpha)}(b), \quad (54.5)$$

т. е. сами образуют представление группы. Число f_{α} называется *размерностью представления*.

7. Матрицы приводимых представлений имеют квазидиагональный («ящичный») вид:

$$\widehat{D}(g) = \begin{pmatrix} \square & & & & 0 \\ & \square & & & \\ & & \square & & \\ & & & \square & \\ 0 & & & & \square \end{pmatrix}. \quad (54.6)$$

где отличные от нуля элементы находятся в квадратах, каждый из которых соответствует одному неприводимому представлению. Свойство (54.6) записывается также в виде формулы *разложения приводимого представления на неприводимые*:

$$\widehat{D}(g) = \sum_{\alpha}^{\oplus} a^{(\alpha)} \widehat{D}^{(\alpha)}(g). \quad (54.7)$$

8. Базисные векторы разных неприводимых представлений ортогональны друг другу:

$$\langle V_\mu^{(\alpha)} | V_\nu^{(\beta)} \rangle = \lambda^{(\alpha)} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\mu\nu}. \quad (54.7a)$$

Базисные векторы одного неприводимого представления нормированы одинаково. Как следует из (54.7a),

$$\langle V_\mu^{(\alpha)} | V_\mu^{(\alpha)} \rangle = \lambda^{(\alpha)}. \quad (54.8)$$

9. Прямые произведения базисных векторов двух представлений группы также образуют базис некоторого представления группы:

$$\widehat{T}(g) [V_\mu^{(\alpha)} \cdot V_\nu^{(\beta)}] = \sum_{\mu'=1}^{f\alpha} \sum_{\nu'=1}^{f\beta} D_{\mu'\mu}^{(\alpha)}(g) D_{\nu'\nu}^{(\beta)}(g) [V_{\mu'}^{(\alpha)} \cdot V_{\nu'}^{(\beta)}]. \quad (54.9)$$

Оно называется *прямым произведением представлений* $\widehat{D}^{(\alpha)}$ и $\widehat{D}^{(\beta)}$ и обозначается $\widehat{D}^{(\alpha)} \times \widehat{D}^{(\beta)}$.

10. Прямое произведение двух неприводимых представлений группы является, вообще говоря, приводимым представлением и может быть разложено на неприводимые представления:

$$\widehat{D}^{(\alpha)} \times \widehat{D}^{(\beta)} = \sum_{\gamma}^{\oplus} a^{(\gamma)} \widehat{D}^{(\gamma)}. \quad (54.10)$$

Базисные векторы неприводимых представлений $\widehat{D}^{(\gamma)}$ имеют вид линейных комбинаций прямых произведений базисных векторов представлений $\widehat{D}^{(\alpha)}$ и $\widehat{D}^{(\beta)}$:

$$[V^{(\alpha)} \cdot V^{(\beta)}]_{\rho}^{\gamma} = \sum_{\mu, \nu} \langle \alpha\mu, \beta\nu | \gamma\rho \rangle V_{\mu}^{(\alpha)} V_{\nu}^{(\beta)}. \quad (54.10a)$$

Коэффициенты $\langle \alpha\mu, \beta\nu | \gamma\rho \rangle$, которые иногда называют *обобщенными коэффициентами Клебша–Гордана*, образуют унитарную матрицу. Из (16.54.10a) следует соотношение

$$V_{\mu}^{(\alpha)} \cdot V_{\nu}^{(\beta)} = \sum_{\gamma\rho} \langle \alpha\mu, \beta\nu | \gamma\rho \rangle [V^{(\alpha)} \cdot V^{(\beta)}]_{\rho}^{\gamma}. \quad (54.11)$$

2. Теоретико-групповая классификация стационарных состояний квантовых систем

Пусть $\widehat{T}(g)$ — представление группы преобразований симметрии гамильтониана системы \widehat{H} . Это означает, что для всех g («на всей группе») выполняется соотношение (53.11):

$$\widehat{T}(g)\widehat{H}\widehat{T}^{-1}(g) = \widehat{H}, \quad (54.12)$$

т. е.

$$[\widehat{T}(g), \widehat{H}] = 0. \quad (54.13)$$

Пусть далее $\{\psi_\mu^{(n)}\}_{\mu=1}^{f_n}$ — совокупность линейно независимых решений стационарного уравнения Шредингера, соответствующих уровню E_n :

$$\widehat{H}\psi_\mu^{(n)} = E_n\psi_\mu^{(n)}, \quad \mu = 1, 2, \dots, f_n, \quad (54.14)$$

f_n — кратность вырождения уровня. Поддействуем на обе части соотношения (54.14) оператором $\widehat{T}(g)$. С учетом (54.13) получаем

$$\widehat{H}\{\widehat{T}(g)\psi_\mu^{(n)}\} = E_n\{\widehat{T}(g)\psi_\mu^{(n)}\}. \quad (54.15)$$

Последнее соотношение показывает, что совокупность волновых функций каждого уровня системы образует инвариантное подпространство по отношению ко всей группе преобразований симметрии гамильтониана:

$$\widetilde{\psi}_\mu^{(n)} \equiv \widehat{T}(g)\psi_\mu^{(n)} = \sum_{\mu'=1}^{f_n} D_{\mu'\mu}^{(n)}(g)\psi_{\mu'}^{(n)}. \quad (54.16)$$

Это подпространство, а также соответствующие ему матрицы представления $D_{\mu'\mu}^{(n)}(g)$ либо неприводимы, либо их можно разложить на неприводимые части. Таким образом, совокупность квантовых чисел $\{n\}$, нумерующих уровень E_n , есть совокупность индексов, характеризующих неприводимые представления соответствующей группы. Кратность этих неприводимых представлений определяет кратность вырождения соответствующих уровней системы.

Мы видим, что при «симметричном» подходе к классификации уровней квантовых систем «динамическая» задача о нахождении всех решений стационарного уравнения Шредингера заменяется задачей о нахождении всех неприводимых представлений группы симметрии гамильтониана, которая является стандартной задачей абстрактной теории групп.

3. Расщепление вырожденных уровней под влиянием возмущения

Пусть $\{\varphi_\mu^{(n)}\}_{\mu=1}^{f_n}$ — волновые функции невозмущенной системы гамильтонианом \hat{H}_0 , соответствующие вырожденному уровню ε_n :

$$\hat{H}_0 \varphi_\mu^{(n)} = \varepsilon_n \varphi_\mu^{(n)}; \quad (54.17)$$

f_n — кратность вырождения уровня. Выше мы показали, что эти функции образуют базис неприводимого представления $\hat{D}^{(n)}$ группы преобразований симметрии гамильтониана \hat{H}_0 ; назовем эту группу G . В § 49 было показано, что если система подвергается возмущению \hat{V} , то расщепление уровня ε_n в низшем порядке по \hat{V} можно найти из решения секулярного уравнения (49.40):

$$\text{Det} \|\langle \varphi_\mu^{(n)} | \hat{V} | \varphi_\nu^{(n)} \rangle - \Delta E_n \cdot \delta_{\mu\nu} = 0. \quad (54.18)$$

Каждый корень этого уравнения $\Delta E_{n,\lambda}$ дает поправку первого порядка к энергии ε_n невозмущенной системы:

$$\varepsilon_n \rightarrow E_{n,\lambda} = \varepsilon_n + \Delta E_{n,\lambda}. \quad (54.19)$$

Если уравнение (54.18) имеет кратные корни, то некоторые из подуровней $E_{n,\lambda}$ уровня ε_n оказываются вырожденными.

Теория групп позволяет установить характер расщепления уровней под влиянием возмущения, не только не решая секулярного уравнения, но и не вычисляя матричных элементов возмущения, т. е. не обращаясь к конкретному виду базисных функций $\varphi_\mu^{(n)}$ и оператора возмущения \hat{V} . Оказывается, все дело в соотношении свойств симметрии возмущения \hat{V} и невозмущенного гамильтониана \hat{H}_0 . Здесь имеют место два случая.

В первом случае симметрия возмущения выше (или по крайней мере не ниже), чем симметрия гамильтониана \hat{H}_0 . Тогда симметрия возмущенного гамильтониана $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ определяется по-прежнему группой G . Следовательно, классификация уровней возмущенной системы остается такой же, как и в невозмущенной системе. Возмущение приводит лишь к сдвигу каждого уровня ε_n , но он не расщепляется, кратность его вырождения остается прежней.

В другом случае симметрия возмущения \hat{V} беднее, чем симметрия гамильтониана \hat{H}_0 ; следовательно, и симметрия возмущенного гамильтониана \hat{H} беднее, чем симметрия \hat{H}_0 . Пусть она

характеризуется группой \tilde{G} , являющейся подгруппой группы G . В этом случае представление $\widehat{D}^{(n)}$, являющееся неприводимым по отношению ко всем элементам группы G , оказывается, вообще говоря, приводимым по отношению к элементам, образующим ее подгруппу \tilde{G} :

$$\widehat{D}^{(n)}(\eta) = \sum_{\lambda}^{\oplus} a^{\lambda} \widehat{\tilde{D}}^{(\lambda)}(\eta), \quad \eta \in \tilde{G}; \quad (54.20)$$

здесь $\widehat{\tilde{D}}^{(\lambda)}(\eta)$ — неприводимые представления группы \tilde{G} . Иными словами, пространство базисных векторов $\{\varphi_{\mu}^{(n)}\}_{\mu=1}^{f_n}$ разбивается на инвариантные по отношению к преобразованиям подгруппы \tilde{G} подпространства, суммарная размерность которых равна f_n . Каждому неприводимому представлению $\widehat{\tilde{D}}^{(\lambda)}$ подгруппы \tilde{G} соответствует согласно (54.15) свое собственное значение $E_{n,\lambda}$ гамильтониана \widehat{H} с кратностью вырождения \tilde{f}_{λ} . Число таких неприводимых представлений в разложении (54.20) дает число подуровней $E_{n,\lambda}$, на которые расщепляется уровень ε_n под влиянием возмущения.

Мы снова видим, что при «симметричном» подходе к задаче о расщеплении уровней процедура решения уравнения Шредингера заменяется некоторой стандартной процедурой теории групп, а именно процедурой (54.20) разложения неприводимого представления группы на неприводимые представления ее подгруппы. Такой подход, конечно, является более общим.

4. Теория групп и правила отбора

Применяя теорию групп к установлению правил отбора для квантово-механических матричных элементов, мы будем опираться на понятие *неприводимого тензорного оператора*. Совокупность f_k операторов $\{\widehat{F}_{\chi}^{(k)}\}_1^{f_k}$ называется неприводимым тензорным оператором по отношению к некоторой группе G , если она удовлетворяет следующему соотношению:

$$\widehat{F}_{\chi}^{(k)} = \sum_{\chi'} D_{\chi' \chi}^{(k)}(g) \widehat{F}_{\chi'}^{(k)}, \quad (54.21)$$

т. е. если в результате преобразований, образующих группу G , компоненты тензора $\widehat{F}_{\chi}^{(k)}$ преобразуются друг через друга по неприводимым представлениям $D^{(k)}$ этой группы.

Рассмотрим матричный элемент неприводимого тензорного оператора $\widehat{F}_{\varkappa}^{(k)}$ группы G в обкладках базисных векторов двух произвольных неприводимых представлений $D^{(\alpha)}$ и $D^{(\beta)}$ этой группы: $\langle \psi_{\mu}^{(\alpha)} | \widehat{F}_{\varkappa}^{(k)} | \psi_{\nu}^{(\beta)} \rangle$. Векторы $|\widehat{F}_{\varkappa}^{(k)} \psi_{\nu}^{(\beta)}\rangle$, где $\varkappa = 1, 2, \dots, f_k$, $\nu = 1, 2, \dots, f_{\beta}$, образуют базис представления $D^{(k)} \times D^{(\beta)}$ группы G , которое, вообще говоря, является приводимым. Согласно (54.11) их можно представить в виде линейных комбинаций базисных векторов неприводимых представлений $D^{(\gamma)}$, на которые разбивается прямое произведение представлений $D^{(k)} \times D^{(\beta)}$; для этого надо воспользоваться коэффициентами Клебша–Гордана группы G :

$$|\widehat{F}_{\varkappa}^{(k)} \psi_{\nu}^{(\beta)}\rangle = \sum_{\gamma\rho} \langle k\varkappa, \beta\nu | \gamma\rho \rangle \{\widehat{F}^{(k)} \psi^{(\beta)}\}_{\rho}^{\gamma}. \quad (54.22)$$

Подставляя (54.22) в матричный элемент $\langle \psi_{\mu}^{(\alpha)} | \widehat{F}_{\varkappa}^{(k)} | \psi_{\nu}^{(\beta)} \rangle$, воспользуемся свойством ортогональности базисных векторов разных неприводимых представлении группы (соотношение (54.7а)):

$$\langle \psi_{\mu}^{(\alpha)} | \{\widehat{F}^{(k)} \psi^{(\beta)}\}_{\rho}^{\gamma} \rangle \sim \delta_{\alpha\beta} \delta_{\mu\rho}. \quad (54.23)$$

В итоге получаем

$$\langle \psi_{\mu}^{(\alpha)} | \widehat{F}_{\varkappa}^{(k)} | \psi_{\nu}^{(\beta)} \rangle \sim \langle k\varkappa, \beta\nu | \alpha\mu \rangle. \quad (54.24)$$

Соотношение (54.24) может служить универсальной основой для получения правил отбора в квантовой механике. Оно показывает, что необходимым условием существования ненулевого матричного элемента $\langle \psi_{\mu}^{(\alpha)} | \widehat{F}_{\varkappa}^{(k)} | \psi_{\nu}^{(\beta)} \rangle$ является требование, чтобы неприводимое представление $D^{(\alpha)}$ содержалось в разложении прямого произведения неприводимых представлений $D^{(k)}$ и $D^{(\beta)}$:

$$D^{(\alpha)} \subset D^{(k)} \times D^{(\beta)}. \quad (54.25)$$

Практическое применение правила (54.25) к установлению правил отбора для произвольных операторов предполагает, что мы умеем выразить любой оператор \widehat{F} через неприводимые тензорные операторы $\widehat{F}_{\varkappa}^{(k)}$ соответствующей группы. Мы познакомимся с этой процедурой в следующей лекции на примере группы трехмерных вращений.

Упражнения к лекции 16

16.1. Указать все преобразования, образующие группу симметрии куба.

16.2. То же для тетраэдра.

16.3. Показать, что компоненты радиус-вектора x и y образуют базис двумерного представления группы C_4 (повороты вокруг оси z). Найти матрицы этого представления.

16.4. То же для группы C_3 .

16.5. Найти коммутационное соотношение для оператора вектора Рунге–Ленца (упр. 9.11) и оператора орбитального момента частицы в кулоновском поле.

ЛЕКЦИЯ 17

§ 55. Группа трехмерных вращений и ее представление

Представление группы трехмерных вращений R_3 (а также более широкой группы $O_3 = R_3 \times I$) осуществляют операторы поворота (53.21):

$$\widehat{R}(\mathbf{n}, \alpha) = e^{\frac{i}{\hbar} \alpha (\mathbf{n} \cdot \mathbf{J})}. \quad (55.1)$$

В качестве базиса неприводимого представления этой группы можно взять векторы состояний $|jm\rangle$, в которых определен полный момент системы и его проекция на ось z :

$$\widehat{R}(\mathbf{n}, \alpha) |jm\rangle = \sum_{m'=-j}^j D_{m'm}^{(j)}(\mathbf{n}, \alpha) |jm'\rangle. \quad (55.2)$$

Матрицы неприводимых представлений группы R_3

$$D_{m'm}^{(j)}(\mathbf{n}, \alpha) = \langle jm' | e^{\frac{i}{\hbar} \alpha (\mathbf{n} \cdot \mathbf{J})} | jm \rangle \quad (55.3)$$

имеют размерность $(2j+1) \times (2j+1)$ и называются *матрицами конечных поворотов*. Они обладают свойством унитарности:

$$\sum_{m=-j}^j D_{m_1 m}^{(j)}(\mathbf{n}, \alpha) D_{m_2 m}^{(j)*}(\mathbf{n}, \alpha) = \delta_{m_1 m_2}. \quad (55.4)$$

Имеются подробные таблицы матриц конечных поворотов, дающие явные выражения их матричных элементов через параметры поворота. Однако в некоторых особых случаях не составляет труда построить матрицы $D_{m_1 m_2}^{(j)}(\mathbf{n}, \alpha)$ и непосредственно по формуле (55.3), без каких-либо таблиц.

Пусть, например, ось \mathbf{n} направлена по оси z . Тогда матрица $D_{m' m}^{(j)}(n_z, \alpha)$ диагональна:

$$D_{m' m}^{(j)}(n_z, \alpha) = e^{im\alpha} \delta_{mm'} = \begin{pmatrix} e^{ij\alpha} & & & 0 \\ & e^{i(j-1)\alpha} & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & e^{-ij\alpha} \end{pmatrix}, \quad (55.5)$$

т. е. имеет вид приводимой матрицы. Это есть пример того, как неприводимое представление некоторой группы (в данном случае группы R_3) оказывается приводимым по отношению к ее подгруппе (в данном случае — подгруппе R_2 всевозможных поворотов вокруг оси z). В общем случае, когда α , \mathbf{n} произвольны, матрица $D_{m' m}^{(j)}(\mathbf{n}, \alpha)$ неприводима, а вычислить ее матричный элемент гораздо сложнее, чем в рассмотренном выше примере.

Для вычисления матриц конечных поворотов в общем случае оказывается более удобным использовать вместо параметров поворота (\mathbf{n}, α) другие эквивалентные параметры — три угла Эйлера α , β , γ . Напомним, что оси исходной системы координат можно совместить с осями любой повернутой системы с помощью последовательности трех поворотов: на угол α ($0 \leq \alpha \leq 2\pi$) вокруг оси z исходной системы; на угол β ($0 \leq \beta \leq \pi$) вокруг оси y новой системы; на угол γ ($0 \leq \gamma \leq 2\pi$) вокруг новой оси z . Соответствующие элементы матрицы конечного поворота вычисляются по формуле

$$\begin{aligned} D_{m' m}^{(j)}(\alpha, \beta, \gamma) &= \langle jm' | e^{\frac{i}{\hbar} \gamma \hat{J}_z} e^{\frac{i}{\hbar} \beta \hat{J}_y} e^{\frac{i}{\hbar} \alpha \hat{J}_z} | jm \rangle = \\ &= e^{im' \gamma} \langle jm' | e^{\frac{i}{\hbar} \beta \hat{J}_y} | jm \rangle e^{im\alpha}, \end{aligned} \quad (55.6)$$

т. е. могут быть легко выражены через более простые матрицы

$$D_{m' m}^{(j)}(\beta) \equiv \langle jm' | e^{\frac{i}{\hbar} \beta \hat{J}_y} | jm \rangle, \quad (55.7)$$

зависящие лишь от одного параметра — угла β ; углы α и γ входят

лишь в экспоненциальные множители $e^{im'\gamma}$ и $e^{im\alpha}$:

$$D_{m'm}^{(j)}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{im'\gamma} d_{m'm}^{(j)}(\beta) e^{im\alpha}. \quad (55.8)$$

Вычислим матрицы $\hat{d}^{(j)}$ для случая $j = \frac{1}{2}$. Для этого воспользуемся соотношением (упр. 10.7)

$$e^{\frac{i}{\hbar} \beta \hat{s}_y} = e^{i \frac{\beta}{2} \hat{\sigma}_y} = \hat{I} \cdot \cos \frac{\beta}{2} + i \hat{\sigma}_y \cdot \sin \frac{\beta}{2}, \quad (55.9)$$

где $\hat{\sigma}_y$ — матрица Паули. Итак,

$$\hat{d}^{(1/2)}(\beta) = \begin{pmatrix} \cos \frac{\beta}{2} & \sin \frac{\beta}{2} \\ -\sin \frac{\beta}{2} & \cos \frac{\beta}{2} \end{pmatrix}. \quad (55.10)$$

Явный вид матриц $\hat{d}^{(j)}$ для $j > \frac{1}{2}$ приведен в Дополнении 12.

С помощью матриц конечных поворотов можно рассмотреть любые ситуации в опыте Штерна–Герлаха с частицами произвольного спина. Действительно, пусть осью квантования при описании входного пучка является некоторая ось z' , а осью прибора — ось z , составляющая с осью z' угол β . Соответствующим выбором направления осей x и y всегда можно совместить z и z' поворотом системы координат на угол β вокруг оси y . Поэтому, используя (55.2) и (55.8), мы получаем простую связь между базисными векторами спинового состояния частицы в системе с осью z (назовем их $|sm\rangle$) и в системе с осью z' (назовем их $|\widetilde{sm}\rangle$):

$$|\widetilde{sm}\rangle = \sum_{m'=-s}^s d_{m'm}^{(s)}(\beta) |sm'\rangle. \quad (55.11)$$

Отсюда видно, например, что если спиновое состояние входного пучка является чистым и все частицы имеют определенную проекцию спина m на некоторую ось z' , то относительные интенсивности пучков на выходе из прибора определяются выражением

$$W(m') = |d_{m'm}^{(s)}(\beta)|^2, \quad m' = s, \dots, -s, \quad (55.12)$$

где β — угол между осью z' и осью прибора z . Если спиновое состояние входного пучка является смешанным и описывается

спиновой матрицей плотности, то для перевода спиновой матрицы плотности из одной системы в другую удобно воспользоваться соотношением

$$\langle sm' | \widetilde{sm} \rangle = d_{m'm}^{(s)}(\beta), \quad (55.13)$$

которое есть просто иной способ записи соотношения (55.11).

§ 56. Теорема Вигнера–Эккарта

Теорема Вигнера–Эккарта представляет собой общую основу получения правил отбора по квантовым числам момента количества движения и его проекций для всевозможных операторов. С математической точки зрения она является частным случаем соотношения (54.24) применительно к группе трехмерных вращений R_3 .

Согласно общему определению (54.21) неприводимым тензорным оператором группы R_3 («неприводимым тензором») является совокупность $(2k+1)$ линейных операторов $\{\widehat{T}_p^{(k)}\}$, преобразующихся при повороте системы координат так же, как векторы состояний с определенным моментом и его проекцией:

$$\widehat{T}_p^{(k)} = \sum_{q=-k}^k D_{qp}^{(k)}(\alpha, \beta, \gamma) \widehat{T}_q^{(k)}; \quad (56.1)$$

здесь $\widehat{D}^{(k)}(\alpha, \beta, \gamma)$ — матрицы конечных поворотов; число k называется рангом неприводимого тензора.

При $k = 0$ неприводимый тензор имеет единственную компоненту $\widehat{T}_0^{(0)}$, которая не изменяется при повороте системы координат. Это либо скаляр, либо псевдоскаляр в зависимости от того, сохраняет или меняет $\widehat{T}_0^{(0)}$ знак при инверсии системы координат.

При $k = 1$ неприводимый тензор содержит три компоненты $\widehat{T}_{0, \pm 1}^{(1)}$, которые преобразуются при поворотах системы координат так же, как три сферические функции $Y_{1m}(\theta, \varphi)$, образующие базис неприводимого представления $\widehat{D}^{(1)}$. Три декартовы компоненты любого вектора или псевдовектора $\mathbf{a} = (a_x, a_y, a_z)$ можно свести к трем компонентам неприводимого тензора 1-го ранга:

$$T_1^{(1)} = \frac{a_x + ia_y}{\sqrt{2}}, \quad T_0^{(1)} = a_z, \quad T_{-1}^{(1)} = \frac{a_x - ia_y}{\sqrt{2}}. \quad (56.2)$$

При $k = 2$ имеется уже пять независимых компонент и т. д.

Пусть надо вычислить матричный элемент $\langle j_1 m_1 | \widehat{T}_{\varkappa}^{(k)} | j_2 m_2 \rangle$, где $\widehat{T}_{\varkappa}^{(k)}$ — неприводимый тензорный оператор относительно группы R_3 . Согласно (54.22) каждый вектор $\widehat{T}_{\varkappa}^{(k)} | j_2 m_2 \rangle$ есть линейная комбинация векторов, представляющих состояния с определенными моментом количества движения и его проекцией (обозначим их $|\widehat{T}^{(k)} \otimes j_2: j m\rangle$):

$$\widehat{T}_{\varkappa}^{(k)} | j_2 m_2 \rangle = \sum_{jm} \langle k \varkappa, j_2 m_2 | j m \rangle |\widehat{T}^{(k)} \otimes j_2: j m\rangle, \quad (56.3)$$

где $\langle k \varkappa, j_2 m_2 | j m \rangle$ — известные нам коэффициенты векторного сложения (коэффициенты Клебша–Гордана). Векторы $|\widehat{T}^{(k)} \otimes j_2: j m\rangle$ могут служить базисом (вообще говоря, ненормированным) неприводимого представления $\widehat{D}^{(j)}$. Они ортогональны векторам $|j_1 m_1\rangle$ при $j \neq j_1$ и $m \neq m_1$. Если же $j = j_1$, $m = m_1$, то согласно (54.8) скалярное произведение этих векторов не зависит от m . Исходя из этого, определим *приведенный матричный элемент* $\langle j_1 | \widehat{T}^{(k)} || j_2 \rangle$ оператора $\widehat{T}_{\varkappa}^{(k)}$:

$$\langle j_1 m_1 | \widehat{T}^{(k)} \otimes j_2: j m \rangle = \frac{\langle j_1 | \widehat{T}^{(k)} || j_2 \rangle}{\sqrt{2j_1 + 1}} \delta_{j_1 j} \delta_{m_1 m} \quad (56.4)$$

(множитель $(2j_1 + 1)^{-\frac{1}{2}}$ введен ради технического удобства). Составляя скалярное произведение векторов $|j_1 m_1\rangle$ и $\widehat{T}_{\varkappa}^{(k)} | j_2 m_2 \rangle$ и используя (56.4), получаем формулу, которая выражает теорему Вигнера–Экарта:

$$\langle j_1 m_1 | \widehat{T}_{\varkappa}^{(k)} | j_2 m_2 \rangle = \frac{\langle k \varkappa, j_2 m_2 | j_1 m_1 \rangle}{\sqrt{2j_1 + 1}} \langle j_1 | \widehat{T}^{(k)} || j_2 \rangle. \quad (56.5)$$

Легко показать, используя свойство ортогональности коэффициентов Клебша–Гордана (41.19), что приведенный матричный элемент удовлетворяет соотношению

$$\langle j_1 | \widehat{T}^{(k)} || j_2 \rangle = (2j_1 + 1)^{-\frac{1}{2}} \sum_{\varkappa m_1 m_2} \langle k \varkappa, j_2 m_2 | j_1 m_1 \rangle \langle j_1 m_1 | \widehat{T}_{\varkappa}^{(k)} | j_2 m_2 \rangle. \quad (56.6)$$

Разберем смысл теоремы Вигнера–Экарта. Соотношение (56.5) показывает, что матричный элемент неприводимого тензорного оператора всегда разбивается на произведение двух множителей. Первый — коэффициент Клебша–Гордана; он включает

в себя все квантовые числа матричного элемента и не зависит ни от каких других физических свойств ни рассматриваемой квантовой системы, ни оператора. Второй приведенный — матричный элемент оператора; он не зависит от магнитных квантовых чисел m_1 и m_2 , а также индекса κ , но зато несет всю информацию о специфике квантовой системы и оператора.

Из свойств коэффициентов Клебша–Гордана следуют правила отбора для матричных элементов (56.5):

$$\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2 + \mathbf{k} = 0, \quad (56.7)$$

$$\kappa + m_2 = m_1. \quad (56.8)$$

Это есть обобщение «правила треугольника» (41.23), в котором роль одного из моментов и его проекции играют ранг оператора k и нижний индекс неприводимого тензора κ . Назовем соотношения (56.7), (56.8) «обобщенным правилом треугольника».

Рассмотрим п р и м е р ы применения теоремы Вигнера–Эккарта.

1. Начнем с чисто технического упражнения на установление правил отбора для некоторых простых операторов: пусть требуется найти правила отбора для матричных элементов $\langle nlm | \hat{F} | n'l'm' \rangle$ операторов $\hat{F} = x, y, z, z^2 - r^2/3, z^2$ между состояниями бесспиновой частицы в сферически-симметричной потенциальной яме.

Оператор x есть согласно (56.2) суперпозиция двух компонент неприводимого тензора 1-го ранга:

$$x \sim T_1^{(1)} - T_{-1}^{(1)}. \quad (56.9)$$

Поэтому на основании «обобщенного правила треугольника» (56.7), (56.8) получаем

$$l + l' + 1 = 0, \quad \text{т. е. } l = l' \text{ (кроме } l = l' = 0\text{)}; \quad l' \pm 1; \quad m = m' \pm 1.$$

Вместе с правилом отбора по четности $(-1)^l = -(-1)^{l'}$ окончательно имеем

$$\begin{aligned} l &= l' \pm 1; \\ m &= m' \pm 1. \end{aligned} \quad (56.10)$$

Легко показать с помощью тех же соотношений (56.2), что таким же правилам отбора удовлетворяет матричный элемент оператора \hat{y} и что оператору \hat{z} отвечают правила отбора

$$\begin{aligned} l &= l' \pm 1; \\ m &= m'. \end{aligned} \quad (56.11)$$

Оператор $\widehat{F} = z^2 - \frac{1}{3}r^2$ пропорционален сферической функции $Y_{20}(\theta)$:

$$z^2 - \frac{1}{3}r^2 = \frac{2}{3}r^2 P_2(\cos \theta) \sim Y_{20}(\theta),$$

т. е. представляет собой компоненту неприводимого тензора 2-го ранга:

$$z^2 - \frac{1}{3}r^2 \sim T_0^{(2)}. \quad (56.12)$$

На основании «обобщенного правила треугольника» получаем

$$1 + l' + 2 = 0, \quad \text{т. е. } l = l' \text{ (кроме } l = l' = 0), \quad l' \pm 1, \quad l' \pm 2; \quad m = m'.$$

Вместе с правилом отбора по четности $(-1)^l = (-1)^{l'}$ окончательно имеем

$$l = l' \text{ (кроме } l = l' = 0), \quad l' \pm 2; \quad m = m'. \quad (56.13)$$

Итак, основная идея установления правил отбора заключается в том, чтобы разбить оператор на сумму неприводимых тензорных операторов. Применительно к оператору z^2 это означает, что

$$z^2 - \left(z^2 - \frac{1}{3}r^2\right) + \frac{1}{3}r^2 \sim T_0^{(2)} T_0^{(0)}. \quad (56.14)$$

Правила отбора для такого оператора получаются наложением правил отбора (56.13) для оператора $T_0^{(2)}$ и правил отбора для скаляра $T_0^{(0)}$:

$$l = l', \quad m = m'. \quad (56.15)$$

В итоге для оператора z^2 имеем

$$l = l', \quad l' \pm 2; \quad m = m'. \quad (56.16)$$

2. В качестве второго примера рассмотрим вывод формулы (51.28), которую мы уже использовали в § 51:

$$\langle JM | \widehat{A}_z | JM \rangle = \frac{M}{J(J+1)} \langle JM | \widehat{\mathbf{A}} \widehat{\mathbf{J}} | JM \rangle. \quad (56.17)$$

Пусть $\widehat{\mathbf{A}}$ — произвольный псевдовектор (если $\widehat{\mathbf{A}}$ — вектор, диагональный матричный элемент равен нулю в силу правила отбора

по четности). Запишем оператор $\widehat{\mathbf{A}}\widehat{\mathbf{J}}$ в виде свертки двух тензоров 1-го ранга

$$\widehat{\mathbf{A}}\widehat{\mathbf{J}} = \sum_{q=0, \pm 1} (-1)^q \widehat{A}_q^{(1)} \widehat{J}_{-q}, \quad (56.18)$$

где связь компонент $\widehat{A}_q^{(1)}$ и \widehat{J}_q с декартовыми компонентами операторов $\widehat{\mathbf{A}}$ и $\widehat{\mathbf{J}}$ дается формулами (56.2), и подставим (56.18) в правую часть соотношения (56.17):

$$\langle JM | \widehat{\mathbf{A}}\widehat{\mathbf{J}} | JM \rangle = \sum_{q=0, \pm 1} (-1)^q \sum_{M'} \langle JM | \widehat{A}_q^{(1)} | JM' \rangle \langle JM' | \widehat{J}_{-q} | JM \rangle. \quad (56.19)$$

Опираясь на теорему Вигнера – Экарта (56.4), можем связать матричный элемент произвольного псевдовектора $\widehat{\mathbf{A}}$ с матричным элементом оператора момента:

$$\langle JM | \widehat{A}_q^{(1)} | JM' \rangle = \frac{\langle J || \widehat{\mathbf{A}} || J \rangle}{\langle J || \widehat{\mathbf{J}} || J \rangle} \langle JM | \widehat{J}_q | JM' \rangle. \quad (56.20)$$

Подставляя (56.20) в (56.19), получаем

$$\langle JM | \widehat{\mathbf{A}}\widehat{\mathbf{J}} | JM \rangle = \frac{\langle J || \widehat{\mathbf{A}} || J \rangle}{\langle J || \widehat{\mathbf{J}} || J \rangle} \langle JM | \widehat{\mathbf{J}}^2 | JM \rangle = \frac{\langle J || \widehat{\mathbf{A}} || J \rangle}{\langle J || \widehat{\mathbf{J}} || J \rangle} J(J+1). \quad (56.21)$$

С другой стороны, применяя формулу (56.20) к левой части соотношения (56.17), имеем

$$\langle JM | \widehat{A}_z | JM \rangle = \frac{\langle J || \widehat{\mathbf{A}} || J \rangle}{\langle J || \widehat{\mathbf{J}} || J \rangle} \langle JM | \widehat{J}_z | JM \rangle = \frac{\langle J || \widehat{\mathbf{A}} || J \rangle}{\langle J || \widehat{\mathbf{J}} || J \rangle} M. \quad (56.22)$$

Теперь, исключая отношение $\langle J || \widehat{\mathbf{A}} || J \rangle / \langle J || \widehat{\mathbf{J}} || J \rangle$ из соотношений (56.21) и (56.22), получаем формулу (56.17).

3. В качестве третьего примера применения теоремы Вигнера – Экарта рассмотрим вопрос о квадрупольном моменте системы заряженных частиц.

Из классической электростатики мы знаем, что взаимодействие системы заряженных частиц с постоянным неоднородным электрическим полем

$$V = -\mathbf{d}\mathcal{E} - \frac{1}{6} \sum_{ij} Q_{ij} \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x_i} \right)_0 \quad (56.23)$$

определяется не только вектором электрического дипольного момента \mathbf{d} этой системы, но и тензором электрического квадрупольного момента

$$Q_{ij} = \sum_{n=1}^N e_n (3x_i^{(n)} x_j^{(n)} - r_n^2 \delta_{ij}); \quad (56.24)$$

здесь n — номер частицы в системе, а e_n — ее заряд; $i, j = x, y, z$.

В квантовой теории квадрупольный момент Q_{ij} становится оператором: $Q_{ij} \rightarrow \hat{Q}_{ij}$. Он не коммутирует с гамильтонианом системы, и поэтому имеет смысл говорить лишь о среднем значении квадрупольного момента в различных состояниях системы. Например,

$$\overline{Q}_{ij}|JM\rangle = \langle JM|\hat{Q}_{ij}|JM\rangle. \quad (56.25)$$

Из (56.24) видно, что тензор Q_{ij} симметричен ($Q_{ij} = Q_{ji}$), а его след равен нулю ($\sum_i Q_{ii} = 0$). Таким образом, тензор электрического квадрупольного момента системы имеет в общем случае пять независимых компонент. Их можно выразить через пять компонент неприводимого тензорного оператора 2-го ранга

$$\hat{Q}_q \equiv \sum_n e_n \sqrt{\frac{16\pi}{5}} r_n^2 Y_{2q}(\theta_n, \varphi_n); \quad q = 0, \pm 1, \pm 2 \quad (56.26)$$

(будем называть его *неприводимым тензорным оператором электрического квадрупольного момента*). Например,

$$\hat{Q}_{zz} = \sum_{n=1}^N e_n (3z_n^2 - r_n^2) = \hat{Q}_0 \quad (56.27)$$

(см. упр. 17.5).

Таким образом, среднее значение любой компоненты \hat{Q}_{ij} тензора квадрупольного момента выражается через средние значения пяти операторов \hat{Q}_q . Из них в состоянии $|JM\rangle$ отлично от нуля лишь одно:

$$\overline{Q}_{ij}|JM\rangle = \langle JM|\hat{Q}_0|JM\rangle. \quad (56.28)$$

Поэтому для указания среднего значения электрического квадрупольного момента системы в состоянии с определенным полным

моментом J достаточно одного числа. В качестве такового принято использовать среднее значение оператора \widehat{Q}_0 в состоянии с максимальным значением проекции полного момента системы:

$$Q \equiv \langle J, M = J | \widehat{Q}_0 | J, M = J \rangle = \\ = \left\langle J, M = J \left| \sum_{n=1}^N e_n (3z_n^2 - r_n^2) \right| J, M = J \right\rangle \quad (56.29)$$

(вспомним аналогичное определение численного значения магнитного момента системы в § 42).

Применяя к (56.29) «обобщенное правило треугольника» (56.7), получаем

$$\mathbf{J} + \mathbf{J} + 2 = 0. \quad (56.30)$$

Если $j < 1$, это правило не может быть выполнено. Таким образом, квантовая система с полным моментом J меньше единицы не имеет квадрупольного момента. Этот результат имеет «симметричное» происхождение и справедлив для любых систем — для атома, молекулы, атомного ядра, элементарной частицы.

Упражнения к лекции 17

17.1. Частица со спином $\frac{1}{2}$ находится в состоянии, описываемом матрицей плотности $\widehat{\rho} = (\widehat{I} + \widehat{\sigma}_z/2)/2$. Найти матрицу плотности этого состояния в системе координат, повернутой относительно исходной на угол β вокруг оси y .

17.2. То же для состояния с матрицей плотности (45.10).

17.3. Пучок частиц со спином $\frac{3}{2}$ и проекцией спина на импульс, равной $\frac{3}{2}$, попадает в прибор Штерна–Герлаха, ось которого направлена под углом 60° к импульсу частиц. Определить относительные интенсивности выходящих из прибора пучков.

17.4. Частица со спином $s = 1$ находится в состоянии, описываемом волновой функцией $\chi = 2^{-\frac{1}{2}}(|1, 1\rangle + |1, -1\rangle)$, где $|ss_z\rangle$ — вектор состояния с определенным значением проекции спина частицы на ось z . Существует ли направление, проекция спина на которое в состоянии χ имеет определенное значение?

17.5. Получить соотношения, связывающие компоненты тензора электрического квадрупольного момента системы \widehat{Q}_{ij} с компонентами неприводимого тензорного оператора квадрупольного момента \widehat{Q}_q .

17.6. Заряженная частица со спином $s = \frac{1}{2}$ находится в состоянии $1d_{5/2}$ в осцилляторном потенциале. Вычислить электрический квадрупольный момент Q этой системы. То же для состояния $1d_{3/2}$. Сравнить полученные значения с квадрупольным моментом аналогичной бесспиновой системы в состоянии $1d$.

17.7. Доказать, что в любом состоянии среднее значение любого псевдовекторного оператора совпадает по направлению со средним значением вектора полного момента системы.

17.8. Вычислить средние значения z^2 и p_z^2 в состоянии $2p_{1/2}$, $m_j = \frac{1}{2}$ атома водорода.

17.9. Найти правила отбора для матричных элементов оператора (56.26) между состояниями $|nlm\rangle$ бесспиновой частицы, движущейся в сферически-симметричной потенциальной яме.

17.10. То же для оператора электрического октупольного момента частицы:

$$\widehat{Q}_q^{(\text{октуполь})} = er^3 Y_{3q}(\theta, \varphi), \quad q = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3.$$

17.11. Вычислить все матричные элементы $\langle 1p, m_1 | \widehat{p}_i | 1d, m_2 \rangle$ оператора импульса частицы ($i = x, y, z$) между состояниями $1p$ и $1d$ сферически-симметричного гармонического осциллятора.

ЛЕКЦИЯ 18

§ 57. Симметрия молекул и твердого тела

На практике симметричный и динамический подходы к исследованию квантовых систем применяются в тесной связи между собой, дополняя и усиливая возможности друг друга. Часто оказывается, что и возможности симметричного подхода, и даже сами свойства симметрии квантовых систем проявляются особенно отчетливо лишь после того, как при их описании сделаны какие-то упрощения, приближения, касающиеся динамики происходящих

в них процессов. В данном параграфе мы познакомимся с таким взаимопроникновением симметричного и динамического подходов на примере некоторых простейших задач из физики молекул и твердого тела.

1. Элементарная теория молекулярного иона водорода

Молекулярный ион водорода H_2^+ — это простейшее молекулярное образование. Он состоит из трех частиц — двух протонов и электрона, между которыми действуют кулоновские силы.

Классическая физика не может объяснить, почему при взаимодействии атома водорода со вторым протоном возможно образование связанного состояния трех частиц. Этого нельзя сделать, даже если воспользоваться всеми результатами квантовой теории для изолированного атома. Действительно, пусть атом водорода находится в основном состоянии. Волновая функция электрона, находящегося на $1s$ -орбите в поле протона A , известна:

$$\psi_0(\mathbf{r}_A) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r_A/a}; \quad (57.1)$$

здесь \mathbf{r}_A — координата электрона относительно протона A . Вычислим потенциал взаимодействия протона B с этим атомом, усреднив энергию взаимодействия между протоном B и электроном по состоянию (57.1):

$$\begin{aligned} V(R) &= \frac{e^2}{R} + \int |\psi_0(\mathbf{r}_A)|^2 \left(-\frac{e^2}{r_B}\right) d\tau = \\ &= \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{R} \left[1 - \left(1 + \frac{R}{a}\right) e^{-2R/a}\right] = \frac{e^2}{R} \left(1 + \frac{R}{a}\right) e^{-2R/a}; \end{aligned} \quad (57.2)$$

здесь \mathbf{r}_B — координаты электрона относительно протона B ; R — расстояние между протонами. Мы видим, что потенциал соответствует отталкиванию между атомом водорода и вторым протоном на всех расстояниях R : $V(R) > 0$.

Обратимся к последовательной квантовой теории молекулярного иона водорода. Разобьем полный гамильтониан \hat{H} всей системы на ядерную часть, куда включим операторы кинетической энергии протонов и их взаимодействия между собой, и часть,

связанную с движением электрона:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{яд}} + \hat{H}_{\text{эл}}, \quad (57.3)$$

$$\hat{H}_{\text{яд}} = \hat{T}_{\text{яд}} + e^2/R, \quad (57.4)$$

$$\hat{H}_{\text{эл}} = \hat{T}_{\text{эл}} - e^2/r_A - e^2/r_B. \quad (57.5)$$

Задача заключается в том, чтобы решить стационарное уравнение Шредингера с гамильтонианом (57.3) для волновой функции $\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$, описывающей связанное состояние трех частиц. Сделать это точно невозможно, поскольку ядерные и электронные переменные в гамильтониане \hat{H} не разделяются. Воспользуемся адиабатическим приближением (см. § 47).

В этом приближении волновая функция $\psi^{(\mathbf{R}, \mathbf{r})}$ записывается в виде

$$\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \psi_{\text{яд}}(\mathbf{R})\psi_{\text{эл}}(R, \mathbf{r}), \quad (57.6)$$

где расстояние между ядрами R входит в электронную волновую функцию $\psi_{\text{эл}}(R, \mathbf{r})$ как параметр. От этого же параметра зависят гамильтониан $\hat{H}_{\text{эл}} = \hat{H}_{\text{эл}}(R)$ и, соответственно, собственное значение $\varepsilon_{\text{эл}}(R)$ этого гамильтониана:

$$\hat{H}_{\text{эл}}(R)\psi_{\text{эл}}(R, \mathbf{r}) = \varepsilon_{\text{эл}}(R)\psi_{\text{эл}}(R, \mathbf{r}). \quad (57.7)$$

В свою очередь, полная энергия электрона $\varepsilon_{\text{эл}}(R)$ в поле двух протонов, находящихся на фиксированном расстоянии R друг относительно друга, определяет эффективный гамильтониан ядер

$$\hat{H}_{\text{яд}}^{\text{эфф}} = \hat{H}_{\text{яд}} + \varepsilon_{\text{эл}}(R) \quad (57.8)$$

и, следовательно, волновую функцию движения протонов:

$$\hat{H}_{\text{яд}}^{\text{эфф}}\psi_{\text{яд}}(\mathbf{R}) = E_{\text{яд}}\psi_{\text{яд}}(\mathbf{R}). \quad (57.9)$$

Для дальнейшего удобно перегруппировать слагаемые в (57.8), выделив эффективную потенциальную энергию взаимодействия ядер между собой:

$$U^{\text{эфф}}(R) = \frac{e^2}{R} + \varepsilon_{\text{эл}}(R), \quad (57.10)$$

$$\hat{H}_{\text{яд}}^{\text{эфф}} = \hat{T}_{\text{яд}} + U^{\text{эфф}}(R). \quad (57.11)$$

Уравнение (57.9) показывает, что в конечном счете именно свойствами эффективной потенциальной энергии $U^{\text{эфф}}(R)$ определяется, существует в системе с гамильтонианом $\hat{H}_{\text{ял}}^{\text{эфф}}$ связанное состояние или нет.

Приступим к анализу системы уравнений (57.7), (57.9).

Для приближенного решения уравнения (57.7) можно строить $\psi_{\text{эл}}(R, \mathbf{r})$ в виде суперпозиции двух невозмущенных волновых функций изолированного атома

$$\psi_{\text{эл}}(R, \mathbf{r}) = \alpha\psi_0(r_A) + \beta\psi_0(r_B), \quad (57.12)$$

рассматривая коэффициенты α и β как вариационные параметры. Далее вступают в игру соображения симметричного характера:

$$|\alpha|^2 = |\beta|^2, \quad (57.12a)$$

т. е. вероятности найти электрон вблизи центра A или центра B строго равны друг другу, поскольку эти центры одинаковы. Таким образом, мы получаем два решения уравнения (57.7), выражающихся в виде симметричной и антисимметричной комбинаций невозмущенных функций:

$$\psi_{\text{эл}}^{(\pm)}(R, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\psi_0(r_A) \pm \psi_0(r_B)}{\sqrt{1 \pm S(R)}}. \quad (57.13)$$

Фактор $(1 \pm S(R))^{1/2}$ в знаменателе возник в связи с тем, что функции $\psi_0(r_A)$ и $\psi_0(r_B)$ не ортогональны друг другу:

$$\langle \psi_0(r_A) | \psi_0(r_B) \rangle \equiv S(R) = \left[1 + \frac{R}{a} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a} \right)^2 \right] e^{-R/a}. \quad (57.14)$$

Симметричному и антисимметричному решениям $\psi_{\text{эл}}^{(\pm)}(R, \mathbf{r})$ соответствуют свои зависимости энергии электронного уровня от R :

$$\varepsilon_{\text{эл}}^{(\pm)}(R) = \langle \psi_{\text{эл}}^{(\pm)} | \hat{H}_{\text{эл}}(R) | \psi_{\text{эл}}^{(\pm)} \rangle = \varepsilon_{1s} + \frac{[\Delta V(R) \pm W(R)]}{(1 \pm S)}, \quad (57.15)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta V(R) &= \left\langle \psi_0(r_A) \left| \left(-\frac{e^2}{r_B} \right) \right| \psi_0(r_A) \right\rangle = & (57.16) \\ &= \left\langle \psi_0(r_B) \left| \left(-\frac{e^2}{r_A} \right) \right| \psi_0(r_B) \right\rangle = -\left(\frac{e^2}{R} \right) \left[1 - \left(1 + \frac{R}{a} \right) e^{-2R/a} \right], \\ W(R) &= \left\langle \psi_0(r_A) \left| \left(-\frac{e^2}{r_B} \right) \right| \psi_0(r_B) \right\rangle = -\left(\frac{e^2}{a} \right) \left(1 + \frac{R}{a} \right) e^{-R/a}. & (57.17) \end{aligned}$$

Величина $\Delta V(R)$ имеет простой физический смысл — это энергия взаимодействия атомного электрона с «чужим» протоном, усредненная по соответствующей «квантовой орбите». Наоборот, величина $W(R)$ не имеет в классической физике никакого смысла. В нашем рассмотрении она появилась в связи с тем, что волновые функции (57.12) передают эффект «обобществления» электрона в молекуле: электрон в равной мере принадлежит обоим протонам. Знаки (\pm) в правой части (57.15) отражают то, что соответствующие амплитуды вероятности по-разному интерферируют между собой в состояниях с симметричной и антисимметричной волновой функцией $\psi_{\text{эл}}$.

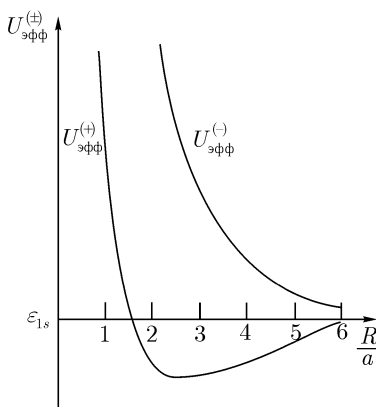


Рис. 13. Зависимость эффективной потенциальной энергии взаимодействия протонов в молекулярном ионе водорода от расстояния между ними

Итак, ход эффективной потенциальной энергии взаимодействия между протонами $U^{\text{эфф}}(R)$ зависит от симметрии электрон-

ной волновой функции:

$$U_{\text{эфф}}^{(\pm)}(R) = \frac{e^2}{R} + \varepsilon_{1s} + \frac{[\Delta V(R) \pm W(R)]}{(1 \pm S)} \quad (57.18)$$

(рис. 13). В состоянии с антисимметричной волновой функцией связанного уровня не существует, в состоянии с симметричной волновой функцией он есть.

2. Расщепление электронного термина в простейших многоатомных молекулах

В предыдущем примере мы видели, что обобществление электрона в молекулярном ионе водорода сопровождается усложнением электронного энергетического спектра: при фиксированном расстоянии между ядрами электронный уровень $1s$ расщепляется на два, соответствующих симметричному и антисимметричному состояниям. Сейчас мы рассмотрим несколько сильно упрощенных примеров других многоатомных молекул. Из них мы увидим, в частности, что характер расщепления электронного уровня (терма), происходящего в результате обобществления электрона в молекуле, отражает симметрию расположения атомов в ней.

Вначале рассмотрим, как расщепляется электронный уровень в гипотетической жесткой трехатомной молекуле, состоящей из одинаковых атомов, расположенных в вершинах равностороннего треугольника. Пусть $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3$ — координаты атомов, \mathbf{r} — координата электрона, а $\psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ — волновая функция некоторого состояния электрона с энергией ε_0 в i -м изолированном атоме. Для простоты будем считать, что соответствующий энергетический уровень не вырожден. Если пренебречь взаимодействием электрона, локализованного вблизи одного из атомов молекулы, с двумя другими атомами, то энергия электрона в молекуле равна ε_0 , причем этот уровень трехкратно вырожден: ему соответствуют состояния $\psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1), \psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2), \psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_3)$. Если же учесть взаимодействие электрона со всеми тремя атомами, то в нулевом приближении волновую функцию электрона в молекуле следует искать в виде

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^3 \alpha_i \psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i). \quad (57.19)$$

Для простоты будем считать, что размеры атомов малы по

сравнению с расстояниями между ними в молекуле, и будем пренебрегать перекрытием волновых функций различных атомов:

$$\langle \psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \rangle = \delta_{ij}. \quad (57.20)$$

Тогда коэффициенты α_i должны удовлетворять условию нормировки:

$$\sum_{i=1}^3 |\alpha_i|^2 = 1. \quad (57.21)$$

Для нахождения их значений подставим (57.19) в стационарное уравнение Шредингера $(\hat{H} - E)\psi = 0$ с гамильтонианом

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_{i=1}^3 \hat{V}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (57.22)$$

где \hat{T} — оператор кинетической энергии электрона, а $\hat{V}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ — оператор потенциальной энергии взаимодействия электрона с i -м атомом. Учитывая (57.20), получаем следующую систему линейных однородных уравнений для α_i :

$$(\varepsilon_0 + V - E)\alpha_i = - \sum_{k \neq i} A\alpha_k, \quad (57.23)$$

где через V и A обозначены матричные элементы:

$$V = \langle \psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) | \hat{V}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) + \hat{V}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_3) | \psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \rangle, \quad (57.24)$$

$$A = \langle \psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) | \hat{V}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) + \hat{V}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_3) | \psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) \rangle. \quad (57.25)$$

Эти матричные элементы аналогичны матричным элементам $\Delta V(R)$ и $W(R)$ в рассмотренной выше задаче о молекулярном ионе водорода.

Корни секулярного уравнения

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_0 + V - E & A & A \\ A & \varepsilon_0 + V - E & A \\ A & A & \varepsilon_0 + V - E \end{vmatrix} = 0, \quad (57.26)$$

соответствующего системе уравнений (57.23), дают уровни электрона в молекуле:

$$\begin{aligned} E_1 &= \varepsilon_0 + V + 2A, \\ E_{2,3} &= \varepsilon_0 + V - A; \end{aligned} \quad (57.27)$$

один из них простой, а другой двукратно вырожден. Подставляя (57.27) в (57.23), находим соответствующие наборы коэффициентов $\{\alpha_i\}_1^3$, т. е. волновые функции электрона:

$$\begin{aligned}\psi^{(1)}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1) + \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_2) + \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_3), \\ \psi^{(2)}(\mathbf{r}) &= -\sqrt{\frac{2}{3}}\psi_0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1) + \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_2) + \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_3), \\ \psi^{(3)}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_2) - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_3).\end{aligned}\tag{57.28}$$

Заметим, что функции $\psi^{(2)}$ и $\psi^{(3)}$, относящиеся к двукратно вырожденному уровню $E_{2,3}$, определены лишь с точностью до циклической перестановки координат атомов $\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_3 \rightarrow \mathbf{r}_1$ или $\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_3 \rightarrow \mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1$. Это связано с тем, что гамильтониан (57.22) инвариантен относительно группы таких перестановок, которая изоморфна группе поворотов в плоскости C_3 (см. упр. 18.2).

Далее рассмотрим молекулы, в которых обобществленный электрон принадлежит уже не трем, а четырем атомам. Мы сопоставим здесь два случая: 1) четыре одинаковых атома молекулы находятся в вершинах квадрата, 2) атомы находятся в вершинах тетраэдра. Примем все те допущения и обозначения, которые мы использовали при рассмотрении трехатомной молекулы. Правда, в отличие от треугольника и тетраэдра при рассмотрении «квадратной» молекулы надо ввести два отличных друг от друга недиагональных матричных элемента:

$$A = \langle \psi_0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1) | (\hat{V}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_2) + \hat{V}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_3) + \hat{V}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_4)) | \psi_0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_2) \rangle,\tag{57.29}$$

$$A' = \langle \psi_0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1) | (\hat{V}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_2) + \hat{V}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_3) + \hat{V}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_4)) | \psi_0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_3) \rangle.\tag{57.30}$$

Матричный элемент A «связывает» соседние атомы, а A' — наиболее удаленные друг от друга атомы. Поскольку электронные волновые функции атомов перекрываются тем слабее, чем больше расстояние между ними, следует ожидать, что $|A'| < |A|$.

Матрица гамильтониана, определяющего движение электрона в четырехатомной молекуле, имеет в случае квадрата и в случае

тетраэдра следующий вид:

$$\hat{H}^{(\text{квадрат})} = \begin{pmatrix} \varepsilon_0 + V & A & A' & A \\ A & \varepsilon_0 + V & A & A' \\ A' & A & \varepsilon_0 + V & A \\ A & A' & A & \varepsilon_0 + V \end{pmatrix}, \quad (57.31)$$

$$\hat{H}^{(\text{тетраэдр})} = \begin{pmatrix} \varepsilon_0 + V & A & A & A \\ A & \varepsilon_0 + V & A & A \\ A & A & \varepsilon_0 + V & A \\ A & A & A & \varepsilon_0 + V \end{pmatrix}. \quad (57.32)$$

Диагонализация этих матриц приводит к двум разным картинам расщепления электронного уровня молекулы. Приведем эти результаты, пренебрегая матричным элементом A' по сравнению с A , т. е. в обоих случаях будем учитывать взаимодействие лишь ближайших соседних атомов:

1) квадрат

$$\begin{aligned} E_{1,2} &= \varepsilon_0 + V, \\ E_3 &= \varepsilon_0 + V + 2A, \\ E_4 &= \varepsilon_0 + V - 2A; \end{aligned} \quad (57.33)$$

2) тетраэдр

$$\begin{aligned} E_3 &= \varepsilon_0 + V + 3A, \\ E_{2,3,4} &= \varepsilon_0 + V - A. \end{aligned} \quad (57.34)$$

В обоих случаях обобществление электрона в молекуле сопровождается расщеплением электронного уровня, хотя и не полным: подуровни $E_{1,2}$ в первом случае и $E_{2,3,4}$ во втором остаются вырожденными.

Рассмотренную задачу можно решить быстрее (и при этом гораздо изящнее) с помощью стандартных методов теории групп. В § 54 мы показали, что при теоретико-групповом подходе задача о классификации уровней квантовой системы сводится к нахождению неприводимых представлений группы симметрии гамильтониана этой системы. В данном случае мы имеем дело с группами симметрии квадрата (группа C_4) и тетраэдра (группа T). Полученные нами «динамическим» путем решения (57.33) и (57.34) как раз соответствуют неприводимым представлениям этих двух групп.

Подчеркнем еще раз, что наше рассмотрение движения электрона в молекуле является крайне упрощенным, схематичным. Мы считаем ядерный «остов» молекулы абсолютно жестким и неподвижным, пренебрегая, таким образом, колебаниями и вращением молекулы. Мы отвлеклись также от того, что симметрия

электронного состояния сказывается на равновесном расположении ядер; на самом деле следовало бы учитывать зависимость параметров модельного гамильтониана (57.31) или (57.32) от энергии электронного состояния. Мы считали движение одного электрона независимым от движения других электронов в молекуле, не учитывали возможного вырождения исходного уровня ε_0 и т. д. Тем не менее проведенное рассмотрение раскрывает идею одного из главных методов изучения структуры молекул: мы видим, что изучение даже только относительного расположения электронных термов молекулы позволяет выяснить характер симметрии ее ядерного остова.

3. Простейшая модель движения электрона в кристалле

Кристаллическое тело обладает особой, трансляционной симметрией. Если в идеальном кристалле отвлечься от поверхностных эффектов, то все его физические свойства изменяются во всех направлениях строго периодически; период изменения определяется постоянной решетки. Так ведет себя, в частности, электронный гамильтониан $\hat{H}(\mathbf{r})$, описывающий движение электрона при фиксированном положении атомов кристалла:

$$\hat{H}(\mathbf{r}) = \hat{H}(\mathbf{r} + n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3). \quad (57.35)$$

Здесь $\{\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3\}$ — тройка векторов, определяющих элементарную ячейку кристаллической решетки, а n_1, n_2, n_3 — произвольные целые числа. Будем пользоваться обозначением

$$\mathbf{b}_n \equiv n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3. \quad (57.36)$$

Введем оператор трансляции (см. (20.10)) на вектор \mathbf{b}_n :

$$\hat{T}_{\mathbf{b}_n} \Phi(\mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{r} + \mathbf{b}_n), \quad (57.37)$$

где $\Phi(\mathbf{r})$ — произвольная функция положения частицы. Примером собственных функций (точнее, обобщенных собственных функций) оператора трансляции являются плоские волны:

$$\hat{T}_{\mathbf{b}_n} e^{i\mathbf{k}\mathbf{b}} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{b}_n} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}; \quad (57.38)$$

при этом каждое собственное значение определяется величиной некоторого вектора \mathbf{k} :

$$\hat{T}_{\mathbf{b}_n} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{b}_n}. \quad (57.39)$$

Легко видеть, что собственными функциями оператора $\hat{T}_{\mathbf{b}_n}$ являются также бесконечные линейные комбинации вида

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_n e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}_n} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{x}_n), \quad (57.40)$$

где $\varphi(\mathbf{x})$ — произвольная квадратично интегрируемая функция координат, а суммирование производится по всем узлам, в которых расположены одинаковые атомы решетки. Действительно,

$$\begin{aligned} \hat{T}_{\mathbf{b}_n} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \sum_n e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}_n} \varphi(\mathbf{r} + \mathbf{b}_n - \mathbf{x}_n) = \\ &= \sum_n e^{i\mathbf{k}(\mathbf{x}_n + \mathbf{b}_n)} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{x}_n) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{b}_n} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (57.41)$$

Из (57.35) следует, что гамильтониан \hat{H} коммутирует с $\hat{T}_{\mathbf{b}_n}$:

$$[\hat{H}, \hat{T}_{\mathbf{b}_n}] = 0. \quad (57.42)$$

Это значит, что состояние электрона в кристалле можно характеризовать особой сохраняющейся величиной — собственным значением оператора трансляции (57.39). Мы будем использовать для этого вектор \mathbf{k} и называть его *квазиимпульсом* электрона в кристалле.

Итак, сохранение квазиимпульса электрона есть следствие трансляционной симметрии кристалла. Какие значения может принимать квазиимпульс \mathbf{k} ? Как связаны эти значения с энергией электрона и другими величинами, характеризующими состояние электрона в кристалле? Для ответа на эти вопросы недостаточно «симметричного» подхода, для этого нужна «динамическая» теория. Ниже мы рассмотрим простейшую модель движения электрона в кристалле, близкую по духу к той, которую мы только что использовали при рассмотрении молекул.

Представим себе идеальную бесконечную решетку, составленную из одинаковых жестко закрепленных атомов (ионов), с элементарной ячейкой $\{\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3\}$. Пусть $V(\mathbf{r} - \mathbf{x}_n)$ — потенциальная энергия взаимодействия электрона с ионом, находящимся в узле решетки с координатой \mathbf{x}_n . Волновая функция электрона удовлетворяет уравнению Шредингера $(\hat{H} - E)\psi(\mathbf{r}) = 0$, где гамильтониан

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_n V(\mathbf{r} - \mathbf{x}_n) \quad (57.43)$$

подобен гамильтониану (57.22) в задаче о молекуле. Пусть ε_0 и ψ_0 — энергия и волновая функция некоторого состояния электрона, взаимодействующего с одним изолированным ионом. Рассмотрим, что происходит с уровнем ε_0 (который для простоты предполагается невырожденным), когда бесконечное множество таких ионов образует кристаллическую решетку.

В нулевом приближении волновая функция электрона в кристалле имеет вид, аналогичный (57.19):

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_n \alpha_n \psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{x}_n). \quad (57.44)$$

Пренебрежем перекрытием волновых функций электронов, локализованных в разных узлах решетки:

$$\langle \psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{x}_n) | \psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{x}_{n'}) \rangle = 0, \quad (57.45)$$

если $\mathbf{x}_n \neq \mathbf{x}_{n'}$. Тогда бесконечная система уравнений для коэффициентов α_n принимает вид

$$(\varepsilon_0 + V_{nn} - E)\alpha_n = - \sum_{n' \neq n} V_{nn'} \alpha_{n'}, \quad (57.46)$$

где $V_{nn'}$ — матричный элемент взаимодействия электрона, локализованного у n -го атома, с другими атомами кристалла:

$$V_{nn'} \equiv \left\langle \psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{x}_n) \left| \sum_{m \neq n} V(\mathbf{r} - \mathbf{x}_m) \right| \psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{x}_{n'}) \right\rangle. \quad (57.47)$$

Среди недиагональных матричных элементов (57.47) основными являются те, которые соответствуют ближайшим соседним атомам. Пренебрегая всеми остальными, мы можем значительно упростить систему (57.46). Сделаем это для частного случая кубической решетки:

$$\begin{aligned} & (\varepsilon_0 + V - E)\alpha_n = \\ & = -A(\alpha_{\mathbf{x}_n + \mathbf{b}_1} + \alpha_{\mathbf{x}_n - \mathbf{b}_1} + \alpha_{\mathbf{x}_n + \mathbf{b}_2} + \alpha_{\mathbf{x}_n - \mathbf{b}_2} + \alpha_{\mathbf{x}_n + \mathbf{b}_3} + \alpha_{\mathbf{x}_n - \mathbf{b}_3}). \end{aligned} \quad (57.48)$$

Здесь каждый атом имеет шесть ближайших соседей, находящихся на одинаковых расстояниях от него:

$$|\mathbf{b}_1| = |\mathbf{b}_2| = |\mathbf{b}_3| = b. \quad (57.49)$$

Через V и A обозначены диагональный и недиагональный матричные элементы взаимодействия:

$$V \equiv V_{nn}, \quad (57.50)$$

$$A \equiv V_{\mathbf{x}_n, \mathbf{x}_n \pm \mathbf{b}_1} = V_{\mathbf{x}_n, \mathbf{x}_n \pm \mathbf{b}_2} = V_{\mathbf{x}_n, \mathbf{x}_n \pm \mathbf{b}_3}. \quad (57.51)$$

Поскольку оператор $\sum_{m \neq n}$ соответствует силам притяжения между электроном и атомами решетки, матричные элементы V и A имеют отрицательную величину.

Системе уравнений (57.48) удовлетворяет коэффициент $\alpha_{\mathbf{x}_n}$ в виде

$$\alpha_{\mathbf{x}_n} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}_n}, \quad (57.52)$$

где \mathbf{k} — произвольный вектор. Таким образом, волновая функция (57.44), описывающая стационарное состояние электрона в кристалле и полученная непосредственным решением уравнения Шредингера, действительно задается значением вектора квазиимпульса электрона \mathbf{k} :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_n e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}_n} \psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{x}_n) \equiv \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (57.53)$$

Подставляя (57.52) в (57.48), получаем связь между величиной энергии электрона в кристалле E и его квазиимпульсом \mathbf{k} :

$$\begin{aligned} E \equiv E(k) &= \varepsilon_0 + V + 2A(\cos \mathbf{k}\mathbf{b}_1 + \cos \mathbf{k}\mathbf{b}_2 + \cos \mathbf{k}\mathbf{b}_3) = \\ &= \varepsilon_0 + V + 2A(\cos k_x b + \cos k_y b + \cos k_z b). \end{aligned} \quad (57.54)$$

Соотношение (57.54) показывает, что уровень ε_0 , который в пренебрежении взаимодействием $V_{nn'}$ имеет бесконечную кратность вырождения, при учете этого взаимодействия превращается в непрерывную полосу

$$\varepsilon_0 + V - 6|A| \leq E \leq \varepsilon_0 + V + 6|A|. \quad (57.55)$$

До сих пор мы рассматривали бесконечный кристалл. В действительности количество атомов в любом реальном кристалле хотя и очень велико, но конечно. Это число определяет кратность вырождения уровня ε_0 в пренебрежении взаимодействием $V_{nn'}$. В соответствии с этим энергетический спектр электрона в кристалле конечных размеров не является непрерывным, а представляет собой набор огромного числа дискретных уровней. Однако эти уровни расположены столь близко друг к другу, что проявляются как непрерывная полоса.

Энергетические полосы, в которые превращаются дискретные уровни отдельных атомов, образующих кристалл, часто называют *энергетическими зонами*. Используется и более широкое понятие *зоны*, которое включает в себя не только разрешенную область энергии электрона, но и ту минимальную область значений квазиимпульса, которая соответствует этой энергетической области. В нашем примере кристалла с кубической решеткой минимальная область значений квазиимпульса определяется неравенствами

$$0 \leq k_x, k_y, k_z \leq \pi/b. \quad (57.56)$$

§ 58. Обращение времени

Уравнения классической механики не меняются при «обращении времени», т.е. замене $t \rightarrow -t$; это связано с тем, что функция Гамильтона макроскопической механической системы инвариантна относительно такой замены. В классической электродинамике понятие обращения времени также играет важную роль, но здесь условия обратимости движения сложнее, чем в механике: как известно, инвариантность уравнений движения при обращении времени имеет здесь место только в том случае, если это преобразование сопровождается изменением направления магнитного поля.

В данном разделе мы рассмотрим вопрос об обращении времени в квантовой механике. Точнее, это будет лишь начало его рассмотрения, поскольку большая работа, относящаяся к этому вопросу, еще предстоит нам во второй части книги, при исследовании связи между прямыми и обратными процессами столкновений.

Мы будем исходить из того, что гамильтониан нерелятивистской квантовой системы, если только она не помещена в магнитное поле, инвариантен относительно замены «прошлого» на «будущее»: $t \rightarrow -t$ (в этом особом случае будем учитывать, что гамильтонианы исходной и «обращенной во времени» систем отличаются друг от друга направлением магнитного поля). Очевидно, инвариантность относительно обращения времени есть особое свойство симметрии гамильтониана. Посмотрим, к каким физическим следствиям это приводит.

Начнем с выяснения того, как выглядит оператор обращения времени для волновой функции. На первый взгляд может показаться, что для этого достаточно в самой волновой функции сделать замену $t \rightarrow -t$. Пусть $\psi(\xi, t)$ удовлетворяет уравнению

Шредингера с гамильтонианом \hat{H} :

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\xi, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(\xi, t). \quad (58.1)$$

Учитывая, что \hat{H} — инвариант относительно замены $t \rightarrow -t$, получим отсюда, что функция $\psi(\xi, -t)$ удовлетворяет уравнению

$$-i\hbar \frac{\partial \psi(\xi, -t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(\xi, -t), \quad (58.2)$$

которое не совпадает с уравнением Шредингера. Согласно основным постулатам квантовой механики это значит, что функция $\psi(\xi, -t)$ не описывает, вообще говоря, состояния той же физической системы, которой соответствует волновая функция $\psi(\xi, t)$. Легко видеть, однако, что если $\hat{H} = \hat{H}^*$, то уравнению Шредингера удовлетворяет функция, получаемая из $\psi(\xi, -t)$ путем ее комплексного сопряжения:

$$\psi_{\text{обр}}(\xi, t) \equiv \psi^*(\xi, -t). \quad (58.3)$$

Действительно, производя комплексное сопряжение обеих частей уравнения (58.2), получаем

$$i\hbar \frac{\partial \psi_{\text{обр}}(\xi, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi_{\text{обр}}(\xi, t). \quad (58.4)$$

Сравним при $t = 0$ физические характеристики двух состояний физической системы, описываемых волновыми функциями $\psi(\xi, t = 0)$ и $\psi_{\text{обр}}(\xi, t = 0)$. Найдем для этого среднее значение физической величины F в состоянии $\psi_{\text{обр}}(\xi, t = 0)$:

$$\begin{aligned} \overline{F}_{\text{обр}} &= \langle \psi_{\text{обр}}(\xi, t = 0) | \hat{F} | \psi_{\text{обр}}(\xi, t = 0) \rangle = \\ &= \langle \psi^*(\xi, t = 0) | \hat{F} | \psi^*(\xi, t = 0) \rangle = \\ &= \langle \psi(\xi, t = 0) | \hat{F}^* | \psi(\xi, t = 0) \rangle^* = \\ &= \langle \psi(\xi, t = 0) | \hat{F}^* | \psi(\xi, t = 0) \rangle \end{aligned} \quad (58.5)$$

(последнее равенство мы записали, исходя из свойства эрмитовости оператора физической величины \hat{F}). В x -представлении выражение для оператора координаты \hat{x}_i вещественно, тогда как выражения для операторов импульса \hat{p}_i и момента импульса \hat{l}_i чисто

мнимы. Поэтому по формуле (58.5) получаем

$$\begin{aligned}\bar{x}_i|_{\text{обр}} &= \bar{x}_i, \\ \bar{p}_i|_{\text{обр}} &= -\bar{p}_i, \\ \bar{l}_i|_{\text{обр}} &= -\bar{l}_i,\end{aligned}\tag{58.6}$$

где слева приведены средние значения в состоянии $\psi_{\text{обр}}(t)$, а справа — в состоянии $\psi(t)$ (все при $t = 0$). Отсюда видно, что физические характеристики состояний $\psi(\xi, t = 0)$ и $\psi_{\text{обр}}(\xi, t = 0)$, получаемых одно из другого обращением времени, связаны между собой так же, как соответствующие характеристики классической частицы: координата, кинетическая энергия, полная энергия частицы инвариантны относительно обращения времени; импульс, момент импульса изменяют при обращении времени свой знак. Заметим, что при использовании p -представления соотношение (58.3) не дает такой же результат; это связано с тем, что сама переменная волновой функции ξ (импульс частицы) в этом случае меняет знак при замене $t \rightarrow -t$.

Соотношение (58.5) можно рассматривать как определение нового оператора $\hat{F}_{\text{обр}}$, который в обкладках волновой функции исходного состояния $\psi(\xi, t = 0)$ дает среднее значение $\bar{F}_{\text{обр}}$ в состоянии $\psi_{\text{обр}}(\xi, t = 0)$:

$$\bar{F}_{\text{обр}} = \langle \psi(\xi, t = 0) | \hat{F}_{\text{обр}} | \psi(\xi, t = 0) \rangle.\tag{58.7}$$

Согласно (58.5) мы нашли $\hat{F}_{\text{обр}}$ в виде

$$\hat{F}_{\text{обр}} = \hat{K}_0 \hat{F} \hat{K}_0^{-1},\tag{58.8}$$

где символом \hat{K}_0 мы обозначили оператор комплексного сопряжения. Легко видеть, однако, что соотношения (58.6) допускают гораздо более широкий класс преобразований

$$\hat{F}_{\text{обр}} = \hat{K} \hat{F} \hat{K}^{-1},\tag{58.9}$$

где оператор \hat{K} отличается от оператора комплексного сопряжения на произвольный унитарный оператор \widehat{W} , коммутирующий с операторами координат и импульса:

$$\hat{K} = \widehat{W} \hat{K}_0,\tag{58.10}$$

$$\widehat{W} \widehat{W}^+ = \widehat{W}^+ \widehat{W} = \hat{I},\tag{58.11}$$

$$[\widehat{W}, \hat{x}_i] = 0, \quad [\widehat{W}, \hat{p}_i] = 0.\tag{58.12}$$

Очевидно, что вместе с (58.9) мы можем расширить и класс преобразований (58.3):

$$\psi_{\text{обр}}(\xi, t) = \widehat{K}\psi(-t) = \widehat{W}\widehat{K}_0\psi(-t). \quad (58.13)$$

Существуют ли какие-нибудь ограничения на выбор оператора \widehat{W} ? Из (58.12) видно, что \widehat{W} не может содержать ни оператора координаты, ни оператора импульса. Значит, при описании бесспиновой частицы \widehat{W} может быть лишь числом, а следовательно, оператор обращения времени \widehat{K} совпадает с оператором комплексного сопряжения:

$$\widehat{K} = \widehat{K}_0. \quad (58.14)$$

Если же частица обладает спином s , то \widehat{W} можно выразить через спиновый оператор. Правда, в этом случае мы должны предъявить дополнительное требование к преобразованию (58.9), аналогичное требованию (58.6):

$$\bar{s}_i|_{\text{обр}} = -\bar{s}_i. \quad (58.15)$$

Согласно (58.9) и (58.10) этому требованию соответствует операторное соотношение

$$\widehat{W}\widehat{s}_i^*\widehat{W}^+ = -\widehat{s}_i. \quad (58.16)$$

Вспомним, что в представлении, где оператор \widehat{s}_z диагонален, операторы \widehat{s}_x и \widehat{s}_z изображаются чисто вещественными, а оператор \widehat{s}_y — чисто мнимой матрицами (см. (38.8)–(38.10)). Поэтому (58.16) можно переписать в виде

$$\widehat{W}\widehat{s}_x\widehat{W}^+ = -\widehat{s}_x, \quad \widehat{W}\widehat{s}_y\widehat{W}^+ = \widehat{s}_y\widehat{W}\widehat{s}_z\widehat{W}^+ = -\widehat{s}_z. \quad (58.17)$$

Отсюда видно, что унитарное преобразование \widehat{W} изменяет знаки проекций спина на оси x и z , не затрагивая проекцию спина на ось y . Ясно, что это есть преобразование поворота в спиновом пространстве вокруг оси y на угол π :

$$\widehat{W} = \widehat{R}(y, \pi) = \exp(i\pi\widehat{s}_y) \quad (58.18)$$

(см. (53.20)).

Для частицы со спином $\frac{1}{2}$ отсюда получаем

$$\widehat{W} = \widehat{R}(y, \pi) = i\widehat{\sigma}_y, \quad (58.19)$$

где $\hat{\sigma}_y$ — матрица Паули; здесь мы воспользовались соотношением

$$e^{i\alpha\hat{\sigma}_y} = \hat{I} \cos \alpha + i\hat{\sigma}_y \sin \alpha \quad (58.20)$$

(упр. 10.7). Таким образом, для частицы со спином $\frac{1}{2}$ оператор \hat{K} имеет вид

$$\hat{K} = i\hat{\sigma}_y \hat{K}_0. \quad (58.21)$$

Итак, оператор обращения времени \hat{K} не имеет в квантовой механике универсального вида, а в зависимости от того, к какой физической системе он применяется, описывается тем или иным выражением.

Применим полученные общие результаты к рассмотрению одноэлектронного атома, находящегося во внешнем электромагнитном поле (без учета спина электрона).

Гамильтониан такой системы имеет вид

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + e\varphi + V(\mathbf{r}), \quad (58.22)$$

где \mathbf{A} и φ — векторный и скалярный потенциалы поля. Для гамильтониана, обращенного во времени, согласно (58.9) и (58.14) получаем

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{обр}} \hat{K}_0 \hat{H} \hat{K}_0^{-1} &= \frac{1}{2\mu} \left(-\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + e\varphi + V(\mathbf{r}) = \\ &= \frac{1}{2\mu} \left(\hat{\mathbf{p}} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + e\varphi + V(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (58.23)$$

Этот оператор отличается от оператора (58.22) направлением вектора \mathbf{A} , т. е. направлением магнитного поля.

В заключение познакомимся с *теоремой Крамерса*, указывающей на интересные физические свойства стационарных состояний некоторых систем, «симметричное» происхождение которых связано с обращением времени.

Пусть n -электронный атом находится в произвольном постоянном электрическом поле. Поле не предполагается однородным или имеющим какую-либо другую пространственную симметрию. Движение в такой системе обратимо ($\mathbf{A} = 0$, $\hat{H}_{\text{обр}} = \hat{H}$), а оператор обращения времени \hat{K} может быть записан в виде

$$\hat{K} = i^n \hat{\sigma}_{1y} \hat{\sigma}_{2y} \dots \hat{\sigma}_{ny} \hat{K}_0, \quad (58.24)$$

где $\hat{\sigma}_{1y}, \hat{\sigma}_{2y}, \dots$ — операторы Паули для отдельных электронов.

Пусть $\psi(\xi)$ — волновая функция произвольного стационарного состояния атома в заданном электрическом поле:

$$\widehat{H}\psi(\xi) = E\psi(\xi). \quad (58.25)$$

Инвариантность гамильтониана рассматриваемой системы относительно обращения времени $\widehat{H}_{\text{обр}} = \widehat{K}\widehat{H}K^{-1} = \widehat{H}$ означает, что операторы \widehat{H} и \widehat{K} коммутируют между собой. Подействуем на обе части уравнения (58.25) оператором \widehat{K} и, используя коммутативность операторов \widehat{H} и \widehat{K} , получим

$$\widehat{H}(\widehat{K}\psi) = E(\widehat{K}\psi). \quad (58.26)$$

Таким образом, состояние $\widehat{K}\psi \equiv \psi'$ принадлежит тому же энергетическому уровню, что и ψ . Покажем, что если атом имеет нечетное число электронов, то состояние ψ' ортогонально состоянию ψ вне зависимости от того, какой уровень рассматривается и каков внутренний гамильтониан атома. Действительно,

$$\begin{aligned} \langle \psi | \psi' \rangle &= \langle \psi | \widehat{K}\psi \rangle = \langle \widehat{W}\psi | \widehat{W}\widehat{K}\psi \rangle = \\ &= \langle \widehat{K}_0\widehat{W}\psi | \widehat{K}_0\widehat{W}\widehat{K}\psi \rangle^* = \\ &= \langle \widehat{K}_0\widehat{W}\widehat{K}\psi | \widehat{K}_0\widehat{W}\psi \rangle = \langle \widehat{K}^2\psi | \widehat{K}\psi \rangle = \langle \widehat{K}^2\psi | \psi' \rangle. \end{aligned} \quad (58.27)$$

Учитывая, далее, что согласно (58.24)

$$\widehat{K}^2 = (-1)^n \widehat{I}, \quad (58.28)$$

из (58.27) получаем

$$\langle \psi | \psi' \rangle = (-1)^n \langle \psi | \psi' \rangle. \quad (58.29)$$

При нечетном n это означает, что

$$\langle \psi | \psi' \rangle = 0,$$

что и требовалось доказать. Таким образом, если энергетическому уровню E принадлежит волновая функция $\psi(\xi)$, то всегда можно найти еще одну, ортогональную ей и принадлежащую тому же уровню волновую функцию ψ' , которая получается из ψ с помощью оператора обращения времени. Это и есть теорема Крамерса.

Итак, любой энергетический уровень атома с нечетным числом электронов, находящегося в произвольном постоянном электрическом поле, вырожден. Кратность вырождения равна четному числу.

Упражнения к лекции 18

18.1. Вычислить интегралы (57.14), (57.16) и (57.17), используя эллиптические координаты

$$\mu = (r_A + r_B)/R, \quad \nu = (r_A - r_B)/R, \quad \varphi,$$

где φ — угол поворота вокруг прямой, соединяющей ядра.

18.2. Показать, что волновая функция $\psi^{(1)}$ (57.28) может служить базисом одномерного неприводимого представления, а волновые функции $\psi^{(2)}$ и $\psi^{(3)}$ — базисом двумерного неприводимого представления группы симметрии гамильтониана (57.22). Найти матрицы неприводимого представления, соответствующего уровню $E_{2,3}$.

18.3. Как изменится картина расположения электронных уровней в «квадратной» молекуле (соотношение (57.33)), если учесть взаимодействие атомов, находящихся на одной диагонали (матричный элемент A')? Воспользоваться теорией возмущений. Прокомментировать результат, опираясь на «симметричные» соображения.

18.4. Найти энергии стационарных состояний молекулы, состоящей из шести одинаковых атомов, расположенных в вершинах правильного шестиугольника. Считать, что обобществленный электрон может перескакивать со «своего» атома только к ближайшему соседнему атому.

18.5. Найти волновую функцию $\psi_{\text{обр}}$, соответствующую волновой функции (16.7), описывающей свободное движение частицы с определенным значением импульса. Сравнить физические характеристики состояний, описываемых этими двумя волновыми функциями, при $t = 0$ и при произвольном t .

18.6. То же, отправляясь от волновой функции (16.15), описывающей свободное движение волнового пакета.

18.7. Найти волновую функцию $\psi_{\text{обр}}$, соответствующую волновой функции, описывающей стационарное движение бесспиновой частицы в сферически-симметричном поле (воспользоваться соотношением (Д7.12)).

18.8. То же для частицы со спином (см. (41.31)).

ДОПОЛНЕНИЯ

1. Пространство квадратично-интегрируемых функции L_2

В § 1 было введено линейное гильбертово пространство L_2 , которое было определено как множество всех квадратично-интегрируемых комплексных функций n вещественных переменных. Можно показать, что это пространство бесконечномерно, т. е. в нем имеется бесконечно много линейно независимых векторов.

Важным свойством пространства L_2 является существование в нем полных ортонормированных наборов векторов $\{\varphi_i\}_1^\infty$ ($\langle \varphi_i | \varphi_k \rangle = \delta_{ik}$). Как известно, ортонормированный набор векторов называется *полным* в данном пространстве, если в нем нет ни одного вектора, отличного от нуля и ортогонального всем векторам этого набора. Таким образом, набор $\{\varphi_i\}$ называется полным, если из равенства $\langle \psi | \varphi_i \rangle = 0$, где φ_i есть любой вектор набора, следует, что $\psi = 0$. Другими словами, ортонормированный набор является полным, если он не может быть расширен путем включения некоторых других векторов пространства. Полный набор в L_2 всегда содержит бесконечное количество векторов.

В § 1 было введено скалярное произведение $\langle \psi_i | \psi_k \rangle$, определенное для любых двух элементов ψ_i, ψ_k из L_2 . Одним из свойств скалярного произведения является следующее:

$$\langle \psi_i | \psi_k \rangle \geq 0, \quad (\text{Д1.1})$$

причем знак равенства имеет место тогда и только тогда, когда $\psi_i = 0$.

Это свойство скалярного произведения позволяет ввести в L_2 норму с помощью соотношения

$$\|\psi\| = +\sqrt{\langle \psi | \psi \rangle}. \quad (\text{Д1.2})$$

Важным свойством пространства L_2 является то, что любой полный ортонормированный набор векторов $\{\varphi_i\}_1^\infty$ образует ортонормированный базис пространства, т. е. любой вектор $\psi \in L_2$

можно однозначно представить в виде

$$\psi = \sum_{k=1}^{\infty} a_k \varphi_k, \quad (\text{Д1.3})$$

где

$$a_k = \langle \varphi_k | \psi \rangle.$$

Написанное разложение понимается в смысле выполнения соотношения

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left\| \psi - \sum_{k=1}^n a_k \varphi_k \right\| = 0, \quad (\text{Д1.4})$$

т. е.

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int \left| \psi(\xi) - \sum_{k=1}^n a_k \varphi_k(\xi) \right|^2 d\xi = 0.$$

Легко проверить, что условие (Д1.4) эквивалентно соотношению

$$\int |\psi(\xi)|^2 d\xi = \sum_{k=1}^{\infty} |a_k|^2, \quad (\text{Д1.5})$$

которое называется *уравнением замкнутости*.

Условия (Д1.3) или (Д1.5) являются не только необходимыми, но и достаточными условиями полноты набора $\{\varphi_k\}_1^{\infty}$.

Покажем теперь, что условие (Д1.5) эквивалентно следующему:

$$\sum_{k=1}^{\infty} \varphi_k(\xi) \psi_k^*(\xi') = \delta(\xi - \xi'), \quad (\text{Д1.6})$$

где $\delta(\xi - \xi')$ — обобщенная функция, которая называется дельта-функцией Дирака (см. Дополнение 4).

Действительно, пусть условие (Д1.6) выполнено. Тогда имеем

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^{\infty} |a_k|^2 &= \sum_{k=1}^{\infty} |\langle \varphi_k | \psi \rangle|^2 = \int \psi(\xi) \psi^*(\xi') \left(\sum_{k=1}^{\infty} \varphi_k^*(\xi) \varphi_k(\xi') \right) d\xi d\xi' = \\ &= \int \psi(\xi) \psi^*(\xi') \delta(\xi - \xi') d\xi d\xi' = \int |\psi(\xi)|^2 d\xi, \end{aligned}$$

т. е. из (Д1.6) следует (Д1.5).

Теперь пусть выполнено условие (Д1.5). Тогда имеем

$$\sum_{k=1}^{\infty} |a_k|^2 = \int \psi(\xi) \psi^*(\xi') \left(\sum_{k=1}^{\infty} \varphi_k^* \varphi_k(\xi') \right) d\xi d\xi' = \int |\psi(\xi)|^2 d\xi.$$

Из этого равенства следует, что

$$\int \psi^*(\xi') \left(\sum_{k=1}^{\infty} \varphi_k^*(\xi) \varphi_k(\xi') \right) d\xi' = \psi^*(\xi),$$

т. е.

$$\sum_{k=1}^{\infty} \varphi_k^*(\xi) \varphi_k(\xi') = \delta(\xi' - \xi),$$

что и требовалось доказать.

Итак, условие (Д1.6) является необходимым и достаточным условием полноты в L_2 ортонормированного набора $\{\varphi_k\}_1^{\infty}$.

2. Линейные операторы

Оператор \widehat{F} называется *линейным*, если

$$\widehat{F} \left(\sum_{i=1}^k a_i \psi_i \right) = \sum_{i=1}^k a_i \widehat{F} \psi_i, \quad (\text{Д2.1})$$

где $\{\varphi_i\}_1^k$ — любые векторы из области определения $D_{\widehat{F}}$ оператора \widehat{F} , $\{a_i\}_1^k$ — любые комплексные числа.

Оператор \widehat{F}^{-1} называется *обратным* по отношению к оператору \widehat{F} , если он удовлетворяет соотношению

$$\widehat{F} \widehat{F}^{-1} = \widehat{F}^{-1} \widehat{F} = \widehat{I}, \quad (\text{Д2.2})$$

где \widehat{I} — единичный оператор.

Оператор \widehat{F}^+ называется *эрмитово сопряженным* по отношению к оператору \widehat{F} , если оба оператора имеют одну и ту же область определения и выполняется соотношение

$$\langle \widehat{F} \psi_1 | \psi_2 \rangle = \langle \psi_1 | \widehat{F}^+ \psi_2 \rangle. \quad (\text{Д2.3})$$

В обозначениях

$$\langle \psi_1 | \widehat{A} | \psi_2 \rangle \equiv \langle \psi_1 | \widehat{A} \psi_2 \rangle \quad (\text{Д2.4})$$

условие сопряженности записывается в виде

$$\langle \psi_1 | \widehat{F}^+ | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | \widehat{F} | \psi_1 \rangle^*. \quad (\text{Д2.5})$$

Оператор \widehat{F} называется *эрмитовым*, или *самосопряженным*, если $\widehat{F}^+ = \widehat{F}$. Следовательно, эрмитов оператор удовлетворяет соотношению

$$\langle \psi_1 | \widehat{F} | \psi_2 \rangle = \langle \psi_1 | \widehat{F} | \psi_1 \rangle^*, \quad (\text{Д2.6})$$

где ψ_1, ψ_2 — любые векторы из области определения \widehat{F} . Два оператора \widehat{A} и \widehat{B} считаются равными

$$\widehat{A} = \widehat{B},$$

если совпадают их области определения, и если на каждом элементе ψ из их области определения значения этих операторов совпадают:

$$\widehat{A}\psi = \widehat{B}\psi.$$

Для любых операторов \widehat{A} и \widehat{B} справедливо соотношение

$$(\widehat{A}\widehat{B})^+ = \widehat{B}^+ \widehat{A}^+. \quad (\text{Д2.7})$$

Отсюда вытекает более общее соотношение:

$$(\widehat{A}\widehat{B}\widehat{C} \dots \widehat{F})^+ = \widehat{F}^+ \dots \widehat{C}^+ \widehat{B}^+ \widehat{A}^+. \quad (\text{Д2.8})$$

Линейный оператор \widehat{F} называется *унитарным*, если

$$\widehat{F}\widehat{F}^+ = \widehat{F}^+ \widehat{F} = \widehat{I}, \quad (\text{Д2.9})$$

где \widehat{I} — единичный оператор. Таким образом, унитарный оператор удовлетворяет соотношению

$$\widehat{F}^+ = \widehat{F}^{-1}. \quad (\text{Д2.10})$$

Докажем вещественность дискретного спектра эрмитова оператора. Пусть φ_n — собственная функция эрмитова оператора \widehat{F} , принадлежащая собственному значению F_n .

$$\widehat{F}\varphi_n = F_n\varphi_n, \quad \varphi_n \neq 0.$$

Отсюда получаем

$$F_n = \langle \varphi_n | \widehat{F} | \varphi_n \rangle / \langle \varphi_n | \varphi_n \rangle,$$

$$F_n^* = \langle \varphi_n | \widehat{F} | \varphi_n \rangle^* / \langle \varphi_n | \varphi_n \rangle^* = \langle \varphi_n | \widehat{F}^+ | \varphi_n \rangle / \langle \varphi_n | \varphi_n \rangle,$$

т. е. $F_n^* = F_n$.

Здесь мы воспользовались свойством (Д2.6) эрмитова оператора.

Покажем, что собственные функции, принадлежащие различным собственным значениям, взаимно ортогональны. Имеем

$$\widehat{F}\varphi_n = F_n\varphi_n, \quad \widehat{F}\varphi_m = F_m\varphi_m, \quad F_n \neq F_m.$$

Умножим первое уравнение скалярно на φ_m , второе уравнение — на φ_n и вычтем из первого уравнения комплексно сопряженное второе:

$$F_n \langle \varphi_n | \varphi_n \rangle - F_m^* \langle \varphi_n | \varphi_m \rangle^* = \langle \varphi_m | \widehat{F} | \varphi_n \rangle - \langle \varphi_n | \widehat{F} | \varphi_m \rangle^*.$$

Воспользовавшись эрмитовостью оператора \widehat{F} и вещественностью его собственных значений, получаем

$$(F_n - F_m) \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = 0.$$

Поскольку по условию $F_n \neq F_m$, отсюда следует, что

$$\langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = 0.$$

Собственное значение F_n , которому соответствует несколько линейно независимых векторов $\varphi_{n\alpha}$ ($\alpha = 1, 2, \dots, N$), называется *вырожденным*, а число N называется кратностью вырождения этого собственного значения.

Векторы $\{\varphi_{n\alpha}\}_{\alpha=1}^N$, вообще говоря, не являются взаимно ортогональными, но, как известно из линейной алгебры, всегда существует такое линейное преобразование набора $\{\varphi_{n\alpha}\}_{\alpha=1}^N$, что новый набор векторов $\{\psi_{n\beta}\}_{\beta=1}^N$ будет принадлежать тому же собственному значению F_n , и все векторы набора $\{\psi_{n\beta}\}$ взаимно ортогональны. Таким образом, мы можем считать, что все собственные векторы эрмитова оператора взаимно ортогональны. Кроме того, все векторы можно считать нормированными на единицу, поскольку если $\|\psi_k\| \neq 1$, то вместо ψ_k можно рассматривать вектор $\psi'_k = \psi_k / \|\psi_k\|$, который удовлетворяет условию $\|\psi'_k\| = 1$.

В дальнейшем мы будем считать, что все собственные векторы эрмитова оператора образуют ортонормированный набор:

$$\langle \varphi_k | \varphi_l \rangle = \delta_{kl}. \quad (\text{Д2.11})$$

В математике доказывается, что совокупность всех ортонормированных собственных векторов эрмитова оператора с чисто дискретным спектром является *полным* набором в пространстве L_2 , а следовательно, ортонормированным базисом этого пространства (см. Дополнение 1).

3. Операторные функции

Пусть \widehat{F} — оператор некоторой физической величины, имеющий собственные функции $\{\varphi_n(\xi)\}$ и обобщенные собственные функции $\{\chi_f(\xi)\}$:

$$\widehat{F}\varphi_n(\xi) = F_n\varphi_n(\xi), \quad (\text{Д3.1})$$

$$\widehat{F}\chi_f(\xi) = f\chi_f(\xi); \quad (\text{Д3.2})$$

где $\{F_n\}$ и $\{f\}$ — точки спектра оператора \widehat{F} .

Пусть $p(x)$ — некоторая однозначная функция переменной x . Тогда по определению принимается, что результат действия операторной функции $p(\widehat{F})$ на собственные функции и обобщенные собственные функции оператора \widehat{F} дается формулами:

$$p(\widehat{F})\varphi_n(\xi) = p(F_n)\varphi_n(\xi), \quad (\text{Д3.3})$$

$$p(\widehat{F})\chi_f(\xi) = p(f)\chi_f(\xi). \quad (\text{Д3.4})$$

Поскольку согласно (2.20) любую функцию $\psi(\xi)$ из L_2 можно представить в виде разложения по полному набору $\{\varphi_n\}$, $\{\chi_f\}$ в виде

$$\psi(\xi) = \sum_{\{F_n\}} a_n \varphi_n(\xi) + \int_{\{f\}} a_f \chi_f(\xi) df, \quad (\text{Д3.5})$$

$$a_n = \langle \varphi_n | \psi \rangle, \quad a_f = \langle \chi_f | \psi \rangle,$$

получаем

$$p(\widehat{F})\psi(\xi) = \sum_{\{F_n\}} a_n p(F_n) \varphi_n(\xi) + \int_{\{f\}} a_f p(f) \chi_f(\xi) df. \quad (\text{Д3.6})$$

Это соотношение позволяет найти результат действия произвольной операторной функции на любую функцию из L_2 .

Особенно простой вид эта формула принимает в том случае, когда функция $p(x)$ может быть разложена в ряд Тейлора

$$p(x) = \sum_{m=0}^{\infty} c_m x^m. \quad (\text{Д3.7})$$

В этом случае

$$p(\widehat{F})\psi(\xi) = \sum_{m=0}^{\infty} c_m \left(\sum_{\{F_n\}} a_n F_n^m \varphi_n(\xi) + \int_{\{f\}} a_f f^m \chi_f(\xi) df \right). \quad (\text{Д3.8})$$

Используя (Д3.1, Д3.2, Д3.5), отсюда получаем

$$p(\widehat{F})\psi(\xi) = \sum_{m=0}^{\infty} c_m \widehat{F}^m \psi(\xi).$$

Поскольку функция $\psi(\xi)$ произвольная, отсюда следует

$$p(\widehat{F}) = \sum_{m=0}^{\infty} c_m \widehat{F}^m. \quad (\text{Д3.9})$$

4. Дельта-функция Дирака

Дельта-функция Дирака (δ -функция) является обобщенной функцией и определяется как линейный функционал на множестве непрерывных функций S . Пусть $\varphi(\xi)$ — произвольный элемент множества S . Тогда δ -функция определяется как значение функции $\varphi(\xi)$ в точке $\xi = 0$, т. е.

$$\delta[\varphi(\xi)] = \varphi(0). \quad (\text{Д4.1})$$

Это соотношение принято *условно* записывать в виде скалярного произведения некоторой функции $\delta(\xi)$ и функции $\varphi(\xi)$:

$$\delta[\varphi(\xi)] \equiv \langle \delta(\xi) | \varphi(\xi) \rangle = \int \delta(\xi) \varphi(\xi) d\xi = \varphi(0), \quad (\text{Д4.2})$$

хотя легко показать, что не существует функции $\delta(\xi)$, которая удовлетворяла бы этому равенству.

В математике доказывается, что δ -функция может быть представлена в виде предела последовательности функций $\{f_\nu(\xi)\}_1^\infty$, принадлежащих пространству L_2 .

$$\delta(\xi) = \lim_{\nu \rightarrow \infty} f_\nu(\xi), \quad (\text{Д4.3})$$

причем этот предел понимается в следующем смысле:

$$\lim_{\nu \rightarrow \infty} \langle f_\nu(\xi) | \varphi(\xi) \rangle = \langle \delta(\xi) | \varphi(\xi) \rangle = \varphi(0), \quad (\text{Д4.4})$$

где $\varphi(\xi)$ — произвольная функция из S .

Наиболее часто используются следующие представления δ -функции:

$$\begin{aligned} \delta(x) &= \lim_{\nu \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \frac{\sin \nu x}{x} = \lim_{\nu \rightarrow \infty} \frac{\nu}{\sqrt{\pi}} e^{-\nu^2 x^2} = \\ &= \lim_{\nu \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \frac{\nu}{\nu^2 x^2 + 1} = \lim_{\nu \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 \nu x}{\pi x^2 \nu}. \end{aligned} \quad (\text{Д4.5})$$

Используя первое из этих соотношений, легко показать, что

$$\delta(\xi) = \lim_{\nu \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi} \frac{1}{2\pi} \int_{-\nu}^{\nu} e^{ikx} dk = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} dk. \quad (\text{Д4.6})$$

Дельта-функция удовлетворяет следующим соотношениям:

$$\delta(-x) = \delta(x), \quad (\text{Д4.7})$$

$$x\delta(x) = 0, \quad (\text{Д4.8})$$

$$\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x), \quad a \neq 0, \quad (\text{Д4.9})$$

$$f(x)\delta(x-a) = f(a)\delta(x-a), \quad (\text{Д4.10})$$

$$\delta[f(x)] = \sum_{i=1}^n \frac{\delta(x-x_i)}{\left| \frac{df(x)}{dx} \Big|_{x=x_i} \right|}, \quad (\text{Д4.11})$$

где x_i — нули функции $f(x)$, n — количество нулей на всей оси x .

Все эти соотношения имеют только тот смысл, что левая и правая части каждого равенства эквивалентны при использовании их в «скалярных произведениях» типа (Д4.2).

Путем замены переменной легко показать, что

$$\int \delta(\xi - \xi_0) \psi(\xi) d\xi = \psi(\xi_0). \quad (\text{Д4.12})$$

В приложениях часто используется формула

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} (x - i\varepsilon)^{-1} = \mathcal{P} \frac{1}{x} + i\pi \delta(x), \quad (\text{Д4.13})$$

где символ \mathcal{P} указывает на то, что вычисление интеграла надо проводить в смысле главного значения.

5. Теорема о коммутирующих операторах

Докажем теорему, сформулированную в § 4: два эрмитовых оператора \hat{A} и \hat{B} с чисто дискретными спектрами имеют в L_2 общий полный набор собственных функций тогда и только тогда, когда их коммутатор равен нулю: $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$.

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО НЕОБХОДИМОСТИ. Пусть $\{\varphi_k\}_1^\infty$ — общий полный набор собственных функций операторов \hat{A} и \hat{B} , т. е.

$$\hat{A}\varphi_n = A_n\varphi_n, \quad \hat{B}\varphi_n = B_n\varphi_n.$$

Тогда произвольный вектор ψ из общей области определения операторов $\hat{A}\hat{B}$ и $\hat{B}\hat{A}$ можно представить в виде

$$\psi = \sum_{k=1}^{\infty} a_k \varphi_k.$$

Поэтому

$$[\hat{A}, \hat{B}]\psi = (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) \sum_k a_k \varphi_k = \sum_k a_k (A_k B_k - B_k A_k) \varphi_k = 0,$$

т. е. $[\hat{A}, \hat{B}]\psi = 0$, что и требовалось доказать.

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ДОСТАТОЧНОСТИ. Пусть $[\hat{A}, \hat{B}]\psi = 0$, где ψ — любой вектор из общей области определения операторов $\hat{A}\hat{B}$ и $\hat{B}\hat{A}$.

Рассмотрим множество Γ всех собственных векторов, принадлежащих собственному значению A оператора \widehat{A} , т. е. если $\varphi \in \Gamma$, то

$$\widehat{A}\varphi = A\varphi.$$

Легко проверить, что Γ — линейное пространство, размерность которого равна кратности вырождения собственного значения A . Действительно, из того, что $\varphi_1, \varphi_2 \in \Gamma$, следует

$$\begin{aligned}\widehat{A}(a_1\varphi_1 + a_2\varphi_2) &= a_1\widehat{A}\varphi_1 + a_2\widehat{A}\varphi_2 = \\ &= a_1A\varphi_1 + a_2A\varphi_2 = A(a_1\varphi_1 + a_2\varphi_2),\end{aligned}$$

т. е. $(a_1\varphi_1 + a_2\varphi_2) \in \Gamma$.

Так же легко проверить выполнение всех других аксиом линейного пространства.

Покажем теперь, что оператор \widehat{B} , коммутирующий с \widehat{A} , не выводит векторы из Γ . Пусть $\varphi \in \Gamma$, тогда

$$\widehat{A}(\widehat{B}\varphi) = \widehat{B}(\widehat{A}\varphi) = \widehat{B}A\varphi = A(\widehat{B}\varphi),$$

т. е. $\widehat{A}(\widehat{B}\varphi) = A(\widehat{B}\varphi)$.

Следовательно, $\widehat{B}\varphi$ — собственный вектор оператора \widehat{A} , принадлежащий собственному значению A , т. е. $\widehat{B}\varphi \in \Gamma$.

Поэтому мы можем рассматривать оператор \widehat{B} как оператор, действующий только в пространстве Γ . Поскольку любой эрмитов оператор в конечномерном пространстве имеет полный в этом пространстве набор собственных векторов, можно утверждать, что \widehat{B} имеет в Γ полный набор собственных векторов $\{\psi_k\}$.

Следовательно, любой вектор $\varphi \in \Gamma$ можно представить в виде разложения по этому набору:

$$\varphi = \sum_k a_k \psi_k,$$

где все ψ_k являются собственными векторами \widehat{B} и одновременно собственными векторами \widehat{A} , принадлежащими собственному значению A . Таким образом, доказано, что в Γ существует общий полный набор собственных векторов операторов \widehat{A} и \widehat{B} .

Пусть $\{\varphi_k\}_1^\infty$ — полный набор собственных векторов \widehat{A} в пространстве L_2 . Тогда любой вектор $\psi \in L_2$ можно представить в

виде

$$\psi = \sum_{k=1}^{\infty} a_k \varphi_k,$$

а любой вектор φ_k можно представить, как только что доказано, в виде линейной комбинации общих собственных векторов операторов \widehat{A} и \widehat{B} .

Таким образом, доказано, что для двух коммутирующих эрмитовых операторов \widehat{A} и \widehat{B} в L_2 существует общий полный набор собственных векторов.

6. Полиномы Эрмита

Полиномы Эрмита $H_n(x)$ могут быть определены как такие решения дифференциального уравнения

$$H_n''(x) - 2xH_n'(x) + 2nH_n(x) = 0, \quad (\text{Д6.1})$$

которые при $|x| \rightarrow \infty$ обращаются в бесконечность не быстрее $a_n x^n$, причем $a_n = 2^n$.

Полиномы Эрмита могут быть представлены в виде

$$H_n(x) = \left. \frac{\partial^n \Psi(x, t)}{\partial t^n} \right|_{t=0} = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}, \quad (\text{Д6.2})$$

где $\Psi(x, t) = e^{2tx - t^2}$ — производящая функция этих полиномов, которая выражается через эти же полиномы:

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} H_n(x) \frac{t^n}{n!}. \quad (\text{Д6.3})$$

Полиномы Эрмита образуют на вещественной оси ортогональную систему функций с весом e^{-x^2} :

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_m(x) H_n(x) e^{-x^2} dx = 2^n n! \sqrt{\pi} \delta_{mn}. \quad (\text{Д6.4})$$

Имеют место следующие рекуррентные соотношения:

$$H_{n+1}(x) = 2xH_n(x) - 2nH_{n-1}(x), \quad (\text{Д6.5})$$

$$H'_n(x) = 2nH_{n-1}(x), \quad (\text{Д6.6})$$

$$xH_n(x) = nH_{n-1}(x) + \frac{1}{2}H_{n+1}(x). \quad (\text{Д6.7})$$

Первые пять полиномов Эрмита имеют вид:

$$\begin{aligned} H_0(x) &= 1, & H_1(x) &= 2x, & H_2(x) &= 4x^2 - 2, \\ H_3(x) &= 8x^3 - 12x, & H_4(x) &= 16x^4 - 48x^2 + 12. \end{aligned} \quad (\text{Д6.8})$$

7. Сферические функции и полиномы Лежандра. Интегралы со сферическими функциями

Сферические функции $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ являются ограниченными решениями уравнения

$$\widehat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = L^2 Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (\text{Д7.1})$$

т. е.

$$\left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) Y_{lm}(\theta, \varphi) + \frac{L^2}{\hbar^2} Y_{lm}(\theta, \varphi) = 0,$$

принадлежащими собственным значениям

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2, \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad (\text{Д7.2})$$

причем

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l. \quad (\text{Д7.3})$$

Сферические функции можно представить в виде

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi), \quad (\text{Д7.4})$$

где

$$\Theta_{lm}(\theta) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{2} \cdot \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta), \quad (\text{Д7.5})$$

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \frac{1}{2^l l!} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l, \quad (\text{Д7.6})$$

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}. \quad (\text{Д7.7})$$

Полином $P_l^m(x)$ называется присоединенной функцией или присоединенным полиномом Лежандра. При $m > 0$ эта функция выражается через полином Лежандра $P_l(x)$:

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x), \quad (\text{Д7.8})$$

где

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l. \quad (\text{Д7.9})$$

Легко проверить, что

$$\Theta_{lm}(x) = (-1)^m \Theta_{l, -m}(x), \quad (\text{Д7.10})$$

$$\Phi_m^*(\varphi) = \Phi_{-m}(\varphi), \quad (\text{Д7.11})$$

откуда получаем

$$Y_{lm}^*(\varphi) = (-1)^m Y_{l, -m}(\theta, \varphi). \quad (\text{Д7.12})$$

Сферические функции образуют ортонормированный набор

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \quad (\text{Д7.13})$$

который является полным в пространстве квадратично-интегрируемых функций, зависящих от θ и φ .

Сферические функции удовлетворяют соотношению (теорема сложения сферических функций)

$$P_l(\mathbf{n}_1 \mathbf{n}_2) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\mathbf{n}_1) Y_{lm}(\mathbf{n}_2), \quad (\text{Д7.14})$$

где $\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2$ — произвольные единичные векторы.

Отсюда легко получить соотношение

$$\sum_{m=-l}^l |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 = \frac{2l+1}{4\pi}. \quad (\text{Д7.15})$$

Из (Д7.4)–(Д7.9) имеем

$$Y_{10}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos \theta). \quad (\text{Д7.16})$$

Явный вид сферических функций для $l = 0, 1, 2$ был приведен в § 32.

Укажем явный вид первых полиномов Лежандра и нормированных присоединенных полиномов Лежандра

$$P_0(x) = 1, P_1(x) = x, P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1),$$

$$P_3(x) = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x), P_4(x) = \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3); \quad (Д7.17)$$

$$\Theta_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}}, \Theta_{10}(x) = \sqrt{\frac{3}{2}}x, \Theta_{1,\pm 1}(x) = \mp \sqrt{\frac{3}{4}(1-x^2)},$$

$$\Theta_{20}(x) = \sqrt{\frac{5}{8}}(3x^2 - 1), \Theta_{2,\pm 1}(x) = \mp \sqrt{\frac{15}{4}}x\sqrt{1-x^2}, \quad (Д7.18)$$

$$\Theta_{2,\pm 2}(x) = \sqrt{\frac{15}{16}}(1-x^2).$$

Часто оказывается полезным значение следующего интеграла:

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{l_1 m_1}(\theta, \varphi) Y_{l_2 m_2}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi =$$

$$= \sqrt{\frac{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)}{4\pi(2l + 1)}} \langle l_1 0 l_2 0 | l 0 \rangle \langle l_1 m_1 l_2 m_2 | l m \rangle, \quad (Д7.19)$$

где $\langle l_1 m_1 l_2 m_2 | l m \rangle$ — коэффициент векторного сложения.

Отметим следующую важную формулу:

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \begin{cases} \frac{4\pi}{r_1} \sum_{lm} \frac{1}{2l+1} \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^l Y_{lm}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{lm}(\theta_2, \varphi_2) & \text{при } r_1 > r_2, \\ \frac{4\pi}{r_2} \sum_{lm} \frac{1}{2l+1} \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^l Y_{lm}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{lm}(\theta_2, \varphi_2) & \text{при } r_1 < r_2, \end{cases} \quad (Д7.20)$$

где (θ_1, φ_1) и (θ_2, φ_2) — полярный и азимутальный углы векторов \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 .

8. Цилиндрические функции полуцелого порядка

В квантовой механике широко используются следующие функции, просто связанные с цилиндрическими функциями Бесселя:

селя $J_\nu(\rho)$ полуцелого порядка:

$$1) j_l(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} J_{l+\frac{1}{2}}(\rho) - \text{сферическая функция Бесселя}; \quad (\text{Д8.1})$$

$$2) n_l(\rho) = (-1)^{l+1} \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} J_{-l-1/2}(\rho) - \text{сферическая функция Неймана}; \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{Д8.2})$$

Эти функции являются линейно независимыми решениями уравнения

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} + \left(1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) \right] f(\rho) = 0 \quad (\text{Д8.3})$$

и имеют следующее поведение при $\rho \rightarrow 0$ и $\rho \rightarrow \infty$:

$$j_l(\rho) \approx \frac{\rho^l}{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2l+1)}, \quad n_l(\rho) \approx -\frac{1 \cdot 1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2l-1)}{\rho^{l+1}} \quad \text{при } \rho \rightarrow 0; \quad (\text{Д8.4})$$

$$j_l(\rho) \approx \frac{1}{\rho} \cos\left(\rho - \frac{l+1}{2}\pi\right), \quad n_l(\rho) \approx \frac{1}{\rho} \sin\left(\rho - \frac{l+1}{2}\pi\right) \quad \text{при } \rho \rightarrow \infty. \quad (\text{Д8.5})$$

При любом значении l функции $j_l(\rho)$ и $n_l(\rho)$ выражаются через $\sin \rho$ и $\cos \rho$. Для $l = 0, 1, 2$ имеем

$$\begin{aligned} j_0(\rho) &= \frac{\sin \rho}{\rho}, & n_0(\rho) &= -\frac{\cos \rho}{\rho}, \\ j_1(\rho) &= \frac{\sin \rho}{\rho^2} - \frac{\cos \rho}{\rho}, & n_1(\rho) &= -\frac{\cos \rho}{\rho^2} - \frac{\sin \rho}{\rho}, \\ j_2(\rho) &= \left(\frac{3}{\rho^3} - \frac{1}{\rho} \right) \sin \rho - \frac{3}{\rho^2} \cos \rho, \\ n_2(\rho) &= -\left(\frac{3}{\rho^3} - \frac{1}{\rho} \right) \cos \rho - \frac{3}{\rho^2} \sin \rho. \end{aligned} \quad (\text{Д8.6})$$

Ниже приведены значения положительных корней уравнения

$$j_l(x_k) = 0, \quad l = 0, 1, 3, 4, 5, 6, \quad (\text{Д8.7})$$

расположенные в порядке возрастания их величины:

x	3,142	4,493	5,763	6,283	6,988	7,725
l	0	1	2	0	3	1

(Д8.8)

x	8,18	9,10	9,36	9,42	10,45	10,50	10,90
l	4	2	5	0	3	6	1

Часто используются линейные комбинации функций $j_l(\rho)$ и $n_l(\rho)$:

$$h_l^{(1)}(\rho) = j_l(\rho) + in_l(\rho), \quad h_l^{(2)}(\rho) = j_l(\rho) - in_l(\rho), \quad (\text{Д8.9})$$

которые называются сферическими функциями Ханкеля первого и второго рода соответственно.

Асимптотики этих функций имеют вид

$$\begin{aligned} h_l^{(1)}(\rho) &\approx \frac{1}{\rho} e^{i[\rho - \frac{1}{2}(l+1)\pi]}, \\ h_l^{(2)}(\rho) &\approx \frac{1}{\rho} e^{-i[\rho - \frac{1}{2}(l+1)\pi]} \quad \text{при } \rho \rightarrow \infty. \end{aligned} \quad (\text{Д8.10})$$

Заметим, что в случае чисто мнимого значения аргумента ($\rho = i\beta r$, $\beta > 0$) только $h_l^{(1)}(\rho)$ стремится к нулю при $r \rightarrow \infty$ и является квадратично-интегрируемой функцией. Приведем явный вид этой функции при $l = 0, 1, 2$:

$$\begin{aligned} h_0^{(1)}(i\beta r) &= -\frac{1}{\beta r} e^{-\beta r}, \\ h_1^{(1)}(i\beta r) &= i\left(\frac{1}{\beta r} + \frac{1}{\beta^2 r^2}\right) e^{-\beta r}, \\ h_2^{(1)}(i\beta r) &= i\left(\frac{1}{\beta r} + \frac{3}{\beta^2 r^2} + \frac{3}{\beta^3 r^3}\right) e^{-\beta r}. \end{aligned} \quad (\text{Д8.11})$$

9. Разложение плоской волны по сферическим функциям

В различных приложениях широко используется следующее разложение плоской волны по сферическим функциям:

$$e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l j_l(kr) Y_{lm}^*(\Theta, \Phi) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (\text{Д9.1})$$

где Θ, Φ — полярный и азимутальный углы вектора \mathbf{k} , а θ, φ — углы вектора \mathbf{r} , $j_l(x)$ — сферическая функция Бесселя.

Если полярную ось направить по вектору \mathbf{k} , то эта формула принимает более простой вид:

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} j_l(kr) Y_{l0}(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) j_l(kr) P_l(\cos \theta), \quad (\text{Д9.2})$$

где $z = r \cos \theta$.

10. Вырожденная гипергеометрическая функция. Обобщенные полиномы Лагерра

Вырожденная гипергеометрическая функция $F(a, c; z)$ определяется рядом

$$F(a, c; z) = 1 + \frac{a}{c} \frac{z}{1!} + \frac{a(a+1)}{c(c+1)} \frac{z^2}{2!} + \frac{a(a+1)(a+2)}{c(c+1)(c+2)} \frac{z^3}{3!} + \dots, \quad (\text{Д10.1})$$

где a, c — константы, причем

$$c \neq -k, \quad k = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Эта функция удовлетворяет уравнению

$$z \frac{d^2 F}{dz^2} + (c - z) \frac{dF}{dz} - aF(z) = 0. \quad (\text{Д10.2})$$

Если $a = -n$ ($n = 0, 1, 2, \dots$), то $F(a, c; z)$ сводится к по-

линому степени n :

$$F(-n, c; z) = 1 - \frac{n}{c}z + \frac{n(n-1)}{c(c+1)} \frac{z^2}{2!} - \frac{n(n-1)(n-2)}{c(c+1)(c+2)} \frac{z^3}{3!} + \dots + (-1)^n \frac{1}{c(c+1)(c+2)\dots(c+n-1)} z^n, \quad (\text{Д10.3})$$

который можно представить в виде

$$F(-n, c; z) = \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(c+n)} L_n^{c-1}(z), \quad (\text{Д10.4})$$

где

$$L_n^c(z) = z^{-c} e^z \frac{d^n}{dz^n} (z^{c+n} e^{-z}) \quad (\text{Д10.5})$$

есть обобщенный полином Лагерра, $\Gamma(x)$ – гамма-функция.

Если $a \neq -n$, то асимптотика вырожденной гипергеометрической функции имеет вид

$$F(a, c; z) \approx \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)} z^{a-c} e^z \quad \text{при } z \rightarrow \infty. \quad (\text{Д10.6})$$

Если $c \neq -k$ ($k = 0, 1, 2, 3, \dots$), то второе линейно независимое решение уравнения (Д10.2) есть

$$F_1(z) = z^{1-c} F(a-c+1, 2-c; z). \quad (\text{Д10.7})$$

Обобщенные полиномы Лагерра удовлетворяют следующему условию ортонормированности:

$$\int_0^\infty L_m^c(z) L_n^c(z) e^{-z} z^c dz = n! \Gamma(n+c+1) \delta_{mn}. \quad (\text{Д10.8})$$

Часто оказывается полезным значение интеграла

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty (L_{\lambda-\mu}^\mu(z))^2 e^{-z} z^{\mu+\sigma} dz = \\ & = (-1)^\sigma \frac{\lambda! \sigma!}{(\lambda-\mu)!} \sum_{\beta=0}^{\sigma} (-1)^\beta \binom{\sigma}{\beta} \binom{\lambda+\beta}{\sigma} \binom{\lambda+\beta-\mu}{\sigma}, \end{aligned} \quad (\text{Д10.9})$$

где $\sigma \geq 0$, $\binom{\sigma}{\beta}$ – число сочетаний из σ по β .

11. Коэффициенты векторного сложения

Коэффициенты векторного сложения, или коэффициенты Клебша–Гордана, обладают следующими важными свойствами:

$$\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j m \rangle = (-1)^{j_1+j_2-j} \langle j_2 m_2 j_1 m_1 | j m \rangle, \quad (\text{Д11.1})$$

$$\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j m \rangle = (-1)^{j_1+j_2-j} \langle j_1 - m_1, j_2 - m_2 | j, -m \rangle, \quad (\text{Д11.2})$$

$$\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j m \rangle = (-1)^{j_2+m_2} \sqrt{\frac{2j+1}{2j_1+1}} \langle j, -m, j_2 m_2 | j_1, -m_1 \rangle, \quad (\text{Д11.3})$$

$$\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j m \rangle = (-1)^{j_1-m_1} \sqrt{\frac{2j+1}{2j_2+1}} \langle j_1 m_1 j, -m | j_2, -m_2 \rangle. \quad (\text{Д11.4})$$

Коэффициенты векторного сложения произвольного момента j_1 с моментом $j_2 = \frac{1}{2}$ могут быть вычислены по следующим формулам:

$$\langle j_1 m_1 \frac{1}{2} m_2 | j m \rangle = \quad (\text{Д11.5})$$

j	m_2		
		$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$j_1 + \frac{1}{2}$		$\sqrt{\frac{j_1 + m + 1/2}{2j_1 + 1}}$	$\sqrt{\frac{j_1 - m + 1/2}{2j_1 + 1}}$
$j_1 - \frac{1}{2}$		$-\sqrt{\frac{j_1 - m + 1/2}{2j_1 + 1}}$	$\sqrt{\frac{j_1 + m + 1/2}{2j_1 + 1}}$

Коэффициенты векторного сложения произвольного момента j_1 с моментом $j_2 = 1$ могут быть вычислены по следующим

формулам:

$$\langle j_1 m_1 1 m_2 | j m \rangle = \quad (Д11.6)$$

$j \backslash m_2$	1	0	-1
j_1+1	$\sqrt{\frac{(j_1+m)(j_1+m+1)}{(2j_1+1)(2j_1+2)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1-m+1)(j_1+m+1)}{(2j_1+1)(j_1+1)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1-m)(j_1-m+1)}{(2j_1+1)(2j_1+2)}}$
j_1	$-\sqrt{\frac{(j_1+m)(j_1-m+1)}{2j_1(j_1+1)}}$	$\frac{m}{\sqrt{j_1(j_1+1)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1-m)(j_1+m+1)}{2j_1(j_1+1)}}$
j_1-1	$\sqrt{\frac{(j_1-m)(j_1-m+1)}{2j_1(j_1+1)}}$	$-\sqrt{\frac{(j_1-m)(j_1+m)}{j_1(2j_1+1)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1+m+1)(j_1+m)}{2j_1(2j_1+1)}}$

12. Матрицы конечных поворотов

Приведем некоторые важные свойства D -функций, не отмеченные в § 55.

$$1) D_{mm'}^{(j)}(\alpha, \beta, \gamma) = (-1)^{m-m'} D_{-m, -m'}^{(j)*}(\alpha, \beta, \gamma). \quad (Д12.1)$$

2) Если $j = l = 0, 1, 2, \dots$, то

$$D_{0m}^{(l)}(\alpha, \beta, 0) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_{lm}(\beta, \alpha), \quad (Д12.2)$$

$$D_{m0}^{(l)}(0, \beta, \gamma) = (-1)^m \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_{lm}(\beta, \gamma), \quad (Д12.3)$$

$$D_{00}^{(l)}(0, \beta, 0) = P_l(\cos \beta). \quad (Д12.4)$$

Мы видим, что в частном случае D -функции сводятся к сферическим функциям. Поэтому их называют иногда *обобщенными сферическими функциями*.

3) С помощью коэффициентов векторного сложения (см. § 41) произведение D -функций всегда можно представить в виде их

линейной комбинации:

$$D_{m_1 m'_1}^{(j_1)}(\omega) D_{m_2 m'_2}^{(j_2)}(\omega) = \sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j m \rangle D_{m m'}^{(j)}(\omega) \langle j_1 m'_1 j_2 m'_2 | j m' \rangle, \quad (Д12.5)$$

где $m = m_1 + m_2$, $m' = m'_1 + m'_2$. Это соотношение называют «теоремой сложения» D -функций.

4) Соотношение, обратное (Д12.5), имеет вид

$$D_{m m'}^{(j)}(\omega) = \sum_{m_1 m'_1} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j m \rangle D_{m_1 m'_1}^{(j_1)}(\omega) D_{m_2 m'_2}^{(j_2)} \times \langle j_1 m'_1 j_2 m'_2 | j m' \rangle, \quad (Д12.6)$$

где $m_2 = m - m_1$, $m'_2 = m' - m'_1$.

С помощью этой формулы можно из D -функций некоторого порядка «строить» D -функции более высокого порядка. Так, например, положив $j_1 = j_2 = \frac{1}{2}$ и используя (55.8) и (55.10), можно

построить матрицу $\widehat{D}^{(1)}$. Затем из $\widehat{D}^{(1)}$ и $\widehat{D}^{(\frac{1}{2})}$ можно построить $\widehat{D}^{(\frac{3}{2})}$ и т. д. Таким образом, формула (Д12.6) позволяет вычислить D -функции произвольного порядка, исходя из $\widehat{D}^{(1/2)}$.

5) D -функции удовлетворяют следующему условию ортогональности:

$$\int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\pi \sin \beta \, d\beta \int_0^{2\pi} d\gamma D_{m_1 m'_1}^{(j_1)*}(\alpha, \beta, \gamma) D_{m_2 m'_2}^{(j_2)}(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{8\pi^2}{2j_1 + 1} \delta_{j_1 j_2} \delta_{m_1 m_2} \delta_{m'_1 m'_2}. \quad (Д12.7)$$

6) Из (Д12.7) и (Д12.5) следует

$$\int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\pi \sin \beta \, d\beta \int_0^{2\pi} d\gamma D_{m m'}^{(j)*}(\alpha, \beta, \gamma) D_{m_1 m'_1}^{(j_1)}(\alpha, \beta, \gamma) D_{m_2 m'_2}^{(j_2)}(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{8\pi^2}{2j_1 + 1} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j m \rangle \langle j_1 m'_1 j_2 m'_2 | j m' \rangle. \quad (Д12.8)$$

7) Используя (Д12.6), легко получить:

$$\widehat{d}_{mm'}^{(1)}(\beta) = \quad (\text{Д12.9})$$

$m \backslash m'$	1	0	-1
1	$\frac{1 + \cos \beta}{2}$	$\frac{\sin \beta}{\sqrt{2}}$	$\frac{1 - \cos \beta}{2}$
0	$-\frac{\sin \beta}{\sqrt{2}}$	$\cos \beta$	$\frac{\sin \beta}{\sqrt{2}}$
-1	$\frac{1 - \cos \beta}{2}$	$-\frac{\sin \beta}{\sqrt{2}}$	$\frac{1 + \cos \beta}{2}$

$$\widehat{d}_{mm'}^{(3/2)}(\beta) = \quad (\text{Д12.10})$$

(см. следующую страницу)

m' m	$3/2$	$1/2$	$-1/2$	$-3/2$
$3/2$	$\frac{1 + \cos \beta}{2} \cos \frac{\beta}{2}$	$\sqrt{3} \frac{1 + \cos \beta}{2} \sin \frac{\beta}{2}$	$\sqrt{3} \frac{1 - \cos \beta}{2} \cos \frac{\beta}{2}$	$\frac{1 - \cos \beta}{2} \sin \frac{\beta}{2}$
$1/2$	$-\sqrt{3} \frac{1 + \cos \beta}{2} \sin \frac{\beta}{2}$	$\frac{3 \cos \beta - 1}{2} \cos \frac{\beta}{2}$	$\frac{1 + 3 \cos \beta}{2} \sin \frac{\beta}{2}$	$\sqrt{3} \frac{1 - \cos \beta}{2} \cos \frac{\beta}{2}$
$-1/2$	$\sqrt{3} \frac{1 - \cos \beta}{2} \cos \frac{\beta}{2}$	$-\frac{1 + 3 \cos \beta}{2} \sin \frac{\beta}{2}$	$\frac{3 \cos \beta - 1}{2} \cos \frac{\beta}{2}$	$\sqrt{3} \frac{1 + \cos \beta}{2} \sin \frac{\beta}{2}$
$-3/2$	$-\frac{1 - \cos \beta}{2} \sin \frac{\beta}{2}$	$\sqrt{3} \frac{1 - \cos \beta}{2} \cos \frac{\beta}{2}$	$-\sqrt{3} \frac{1 + \cos \beta}{2} \sin \frac{\beta}{2}$	$\frac{1 + \cos \beta}{2} \cos \frac{\beta}{2}$

Дополнительная литература

- [1] Б л о х и н ц е в Д. И. Основы квантовой механики. — М.: Наука, 1976.
- [2] Л а н д а у Л. Д., Л и ф ш и ц Е. М. Квантовая механика. — М.: Наука, 1974.
- [3] Ф о к В. А. Начала квантовой механики. — М.: Наука, 1976.
- [4] Д а в ы д о в А. С. Квантовая механика. — М.: Наука, 1973.
- [5] М е с с и а А. Квантовая механика, т. 1. — М.: Наука, 1978; т. 2. — М.: Наука, 1979.
- [6] Ш и ф ф Л. Квантовая механика. — М.: ИЛ, 1957.
- [7] Д и р а к П. А. М. Принципы квантовой механики. — М.: Физматгиз, 1960.
- [8] С о к о л о в А. А., Т е р н о в И. М., Ж у к о в с к и й В. Ч. Квантовая механика. — М.: Наука, 1979.
- [9] Е л ю т и н П. В., К р и в ч е н к о в В. Д. Квантовая механика. — М.: Наука, 1976.
- [10] Т и м о ф е е в с к а я О. Д., Х р у с т а л е в О. А. Курс квантовой механики. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1978.
- [11] Х е й н е В. Теория групп в квантовой механике. — М.: ИЛ, 1963.
- [12] Г а л и ц к и й В. М., К а р н а к о в Б. М., К о г а н В. И. Задачи по квантовой механике. — М.: Наука, 1981.
- [13] Г о л ь д м а н И. И., К р и в ч е н к о в В. Д. Сборник задач по квантовой механике. — М.: Гостехиздат, 1957.
- [14] Ф л ю г г е З. Задачи по квантовой механике, т. 1, 2. — М.: Мир, 1974.
- [15] Фейнмановские лекции по физике. Задачи и упражнения с ответами и решениями. — М.: Мир, 1978, с. 155–186.

-
- [16] Мин Чен. Задачи по физике с решениями. — М.: Мир, 1978, с. 216–238.
- [17] Кронин Дж., Гринберг Д., Телегди В. Сборник задач по физике с решениями. — М.: Атомиздат, 1971, с. 40–48.
- [18] Балашов В.В., Коренман Г.Я., Смирнов Ю.Ф., Юдин Н.П. Теоретический практикум по атомной и ядерной физике, ч. 1. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1980.

Всеволод Вячеславович Балашов
Владислав Константинович Долинов

КУРС КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Дизайнер М. В. Ботя
Технический редактор А. В. Широбоков
Корректор М. А. Ложкина

Подписано в печать 30.11.01. Формат $84 \times 108^{1/32}$.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 17,64. Уч. изд. л. 17,34.
Гарнитура Computer Modern Roman. Бумага газетная.
Тираж 1200 экз. Заказ №

Научно-издательский центр «Регулярная и хаотическая динамика»
426057, г. Ижевск, ул. Пастухова, 13.

Лицензия на издательскую деятельность ЛУ №084 от 03.04.00.
<http://rcd.ru> E-mail: borisov@rcd.ru

Отпечатано в полном соответствии с качеством
предоставленных диапозитивов в ГИПП «Вятка».
610033, г. Киров, ул. Московская, 122.
