

# Содержание

<b>1. Основные математические понятия.</b>	<b>2</b>
<b>2. Волновая механика.</b>	<b>4</b>
2.1. Постулаты квантовой механики. . . . .	4
2.2. Измерение физических величин. . . . .	5
2.3. Уравнение Шредингера и его простейшие следствия. . . . .	8
2.4. Простейшие задачи квантовой механики. . . . .	10
2.5. Задача об атоме водорода. . . . .	12
2.6. Предельный переход к классической механике. . . . .	15
2.7. Теория представлений. . . . .	16
<b>3. Приближённые методы в квантовой механике.</b>	<b>19</b>
3.1. Квазиклассическое приближение. . . . .	19
3.2. Стационарная теория возмущений. . . . .	20
3.3. Нестационарная теория возмущений. . . . .	22
3.4. Вариационные методы. . . . .	24
3.5. Адиабатическое приближение. . . . .	25
<b>4. Применение формализм Дирака к решению задач квантовой механики.</b>	<b>27</b>
4.1. Общий формализм квантовой механики. . . . .	27
4.2. Оператор углового момента. . . . .	28
4.3. Спин. . . . .	29
4.4. Симметрия волновой функции. . . . .	32
4.5. Сложение моментов. . . . .	33
4.6. Механика твёрдого тела. . . . .	35
4.7. Общий случай задачи о гармоническом осцилляторе. . . . .	35
4.8. Вторичное квантование свободного электромагнитного поля. . . . .	36
4.9. Описание динамических состояний с помощью матрицы плотности. . . . .	37

© С. В. Петров, Нимега, А. Митяев, 2003.

Вопросы и комментарии можно отправлять по e-mail [himer2001@mail.ru](mailto:himer2001@mail.ru) или бросать в ICQ 257457884.

# 1. Основные математические понятия.

**Определение:** Функциональным пространством  $L_2$  (гильбертовым) называется пространство функций  $f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C}$ , интегрируемых на всей числовой прямой вместе со своим квадратом (то есть  $f, f^2 \in R(\mathbb{R})$ ). В этом пространстве можно ввести полускалярное произведение  $\forall f, \psi \in L_2 (f, \psi)_x = \int_{\mathbb{R}} f^* \psi dx$ .

**Определение:** линейный оператор  $A^+ : E \rightarrow E$ , действующий в евклидовом пространстве  $E$ , называется эрмитовски сопряжённым к оператору  $A : E \rightarrow E$ , если  $\forall f, \varphi (f, A \varphi) = (A^+ f, \varphi)$ ; в случае  $A = A^+$  оператор  $A$  называется эрмитовым. Очевидно, для эрмитова оператора  $A$ ,  $\forall f, \varphi (f, A \varphi) = (A f, \varphi) = (\varphi, A f)^*$ . Почти все операторы, рассматриваемые в квантовой механике, являются эрмитовыми (причина будет разъяснена в 2.1).

**Замечание:** для операторов, заданных на евклидовом пространстве над  $\mathbb{R}$ , эрмитовское сопряжение эквивалентно обычному сопряжению, рассматриваемому в курсе линейной алгебры.

**Пример:** рассмотрим линейный оператор  $A = \alpha \cdot \frac{d}{dx}$  ( $\alpha \in \mathbb{C}$ ) и условия его эрмитовости.  $\forall f, \varphi (f, A \varphi) = \alpha \int_{\mathbb{R}} f^* d\varphi$ ,  $(A f, \varphi) = \alpha^* \cdot \int_{\mathbb{R}} \varphi df^* = \alpha^* f^* \varphi \Big|_{\mathbb{R}} - \alpha^* \int_{\mathbb{R}} f^* d\varphi$ . Первое слагаемое обращается в ноль, поскольку функции  $f, \varphi$  интегрируемы на  $\mathbb{R}$  вместе со своими квадратами; тогда условием выполнения  $(f, A \varphi) = (A f, \varphi)$  станет  $\alpha^* = -\alpha$ , то есть  $A$  является эрмитовым в том и только том случае, когда  $\alpha = ki$ ,  $k \in \mathbb{R}$ .

**Определение:** оператор  $A$  называется унитарным, если  $\forall f, \varphi (A f, A \varphi) = (f, \varphi)$ . Это означает, что  $(f, \varphi) = (f, A^+ A \varphi) \Rightarrow A^+ A = 1 \Rightarrow A^+ = A^{-1}$ .

**Определение:** матрица оператора  $A^+$  называется эрмитовски сопряжённой к матрице  $\mathbb{A}$  оператора  $A$ ; матрица эрмитова оператора называется эрмитовой, а матрица унитарного оператора – унитарной. Заметим, что  $(\psi_k, \mathbb{B} \psi_i) = \sum_j \mathbb{B}_{ji} (\psi_j, \psi_k) = \sum_j \mathbb{B}_{ji} \delta_{kj} = \mathbb{B}_{ki} = (\mathbb{B}^+ \psi_k, \psi_i) = (\psi_i, \mathbb{B}^+ \psi_k)^* = \mathbb{B}_{ik}^*$ , то есть эрмитово сопряжение матрицы соответствует её транспонированию с последующим комплексным сопряжением всех элементов. Аналогичную операцию можно применять к прямоугольным матрицам – в частности, векторам (столбцам), которым соответствуют эрмитовски сопряжённые строки. Соответственно, для эрмитовых матриц выполняется свойство  $\mathbb{B} = \mathbb{B}^+$ , а для унитарных матриц  $\mathbb{B}^+ = \mathbb{B}^{-1}$ .

**Определение:** спектром линейного оператора называется совокупность всех его собственных значений. Спектр оператора дискретен, если множество собственных значений конечно или счётно, и непрерывен, если множество собственных значений является промежутком.

**Теорема 1** (свойства спектра эрмитова оператора): пусть оператор  $A$  эрмитов,  $A \psi_n = \lambda_n \psi_n$ ,  $\forall n (\psi_n, \psi_n) = 1$ . Тогда  $\forall m, n \lambda_n \in \mathbb{R}$ ; если  $\lambda_n \neq \lambda_m$ , то  $(\psi_m, \psi_n) = \delta_{nm}$ .

$\Delta \lambda_n^* (\psi_n, \psi_n) = (A \psi_n, \psi_n) = (\psi_n, A \psi_n) = \lambda_n (\psi_n, \psi_n) \Rightarrow \lambda_n^* = \lambda_n \Rightarrow \lambda_n \in \mathbb{R}$ . Пусть  $\lambda_n \neq \lambda_m$ , тогда  $\lambda_m^* (\psi_m, \psi_n) = (A \psi_m, \psi_n) = (\psi_m, A \psi_n) = \lambda_n (\psi_m, \psi_n)$ .  $\lambda_m, \lambda_n \in \mathbb{R}$ , поэтому  $(\psi_m, \psi_n) = 0$ . ■

**Теорема 2** (о коммутирующих эрмитовых операторах): для того, чтобы эрмитовы операторы  $A$  и  $B$  коммутировали, необходимо и достаточно, чтобы они имели одинаковые наборы собственных функций.

$\Delta \Rightarrow$  Пусть  $A \psi_n = \lambda_n \psi_n$ ; рассмотрим сначала случай, когда  $\lambda_n$  невырождено.  $B A \psi_n = \lambda_n B \psi_n \Rightarrow A B \psi_n = \lambda_n B \psi_n$ , то есть  $B \psi_n$  является собственной функцией  $A$  с собственным значением  $\lambda_n$ . Значит,  $B \psi_n = \mu_n \psi_n$ .

Если же  $\lambda_n$  вырождено, можно составить вектор  $\vec{\psi} = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \vdots \\ \psi_r \end{pmatrix}$  из ортонормированных линейно независимых собственных векторов, соответствующих этому собственному значению. Матрица  $\mathbb{B}$  является эрмитовой, а потому может быть приведена к диагональному виду с помощью подобного унитарного преобразования, осуществляемого матрицей  $\mathbb{U}$ :  $\mathbb{U}^+ \mathbb{B} \mathbb{U} = \mathbf{b}$ ; согласно свойствам унитарной матрицы  $\mathbb{U} \psi$  является ортонормированной системой векторов, которым по-прежнему соответствует собственное значение  $\lambda_n$  оператора  $A$ . С другой стороны,  $\mathbb{B} \mathbb{U} \vec{\psi} = \mathbb{B} \mathbb{U} \vec{\psi} = \mathbb{U} \mathbf{b} \vec{\psi}$ , то есть функции  $U \psi_i$  являются собственными векторами  $B$ .

$\Leftarrow A \psi_n = \lambda_n \psi_n, B \psi_n = \mu_n \psi_n \Rightarrow B A \psi_n = \lambda_n B \psi_n = \lambda_n \mu_n \psi_n = A B \psi_n$ , то есть  $[A, B] \psi_n = 0$ , а поскольку  $\psi_n$  образуют полную ортонормированную систему функций, то  $[A, B] = 0$ . ■

**Определение:** коммутатором линейных операторов  $A$  и  $B$  называется линейный оператор  $[A, B] = AB - BA$ .

**Свойства коммутаторов:**  $\forall A, B$

1.  $[A, B] = -[B, A]$ ;
2.  $[A, B + C] = [A, B] + [A, C]$ ;
3.  $[A, BC] = [A, B]C + B[A, C]$ ;
4.  $[A, [B, C]] + [B, [C, A]] + [C, [A, B]] = 0$  – тождество Якоби.

**Определение:**  $\delta$ -функцией Дирака называется оператор, действующий на интегрируемые на  $\mathbb{R}$  функции так, что

$$\int_a^b f(x) \delta(x - x_0) dx = \begin{cases} f(x_0), & x_0 \in [a, b], \\ 0, & x_0 \notin [a, b]. \end{cases} \quad ([a, b] \subset \mathbb{R}).$$

**Замечание:** гильбертово пространство  $L_2$  может быть дополнено возможностью нормировки на  $\delta$ -функцию, то есть векторами  $f: (f, f) = \delta(0)$ . В дальнейшем, если это не оговорено особо, все упоминаемые функции будут являться элементами такого, "расширенного" пространства  $L_2$ .

**Определение:** функцией оператора  $A$   $f(A)$  является оператор, получающийся подстановкой  $A$  в качестве аргумента разложения функции  $f$  в ряд Тейлора. Например,

$$e^A = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{A^n}{n!}.$$

## 2. Волновая механика.

### 2.1. Постулаты квантовой механики.

**Принцип неопределённости:** в квантовой механике невозможно точно определить положение частицы в заданный момент времени, то есть невозможно определить её траекторию.

**1. Постулат о волновой функции:** в каждый момент времени состояние частицы полностью описывается заданием её *волновой функции*  $\psi(\mathbf{r}, t)$ ; при этом вероятность того, что во время проведения измерения частица находится в объёме  $dV$  вблизи точки  $\mathbf{r}_0$  в момент времени  $t_0$  равна  $|\psi(\mathbf{r}_0, t_0)|^2 dV$ , а вероятность того, что частица находится в области  $D$  в момент времени  $t_0$ , составляет  $\int_D |\psi(\mathbf{r}, t_0)|^2 dV$ . Таким образом, квадрат модуля волновой функции можно трактовать как *плотность вероятности* нахождения частицы в данный момент времени в определённой точке пространства – это накладывает на  $\psi$  дополнительное условие – условие нормировки  $(\psi, \psi) = 1$  (заметим, что существуют и волновые функции, нормируемые иначе, – см. 2.2). Соответственно, *среднее значение координаты* частицы может быть найдено по формуле  $\bar{x} = \int_{\mathbb{R}} |\psi(x, t_0)|^2 x dx = \int_{\mathbb{R}} \psi^* x \psi dx$ . Для нахождения среднего значения функции координаты  $f(x)$  следует использовать формулу  $\bar{f} = \int |\psi|^2 f(x) dx = \int \psi^* f \psi dx = (\psi, f\psi)_x$ .

**Замечание:** состояние системы  $N$  частиц описывается волновой функцией  $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t)$ .

**2. Постулат суперпозиции:** если частица может находиться в состояниях, описываемых волновыми функциями  $\psi_1$  и  $\psi_2$ , то она может находиться и в состоянии, описываемом волновой функцией  $C_1\psi_1 + C_2\psi_2$ , где  $C_1, C_2$  – произвольные отличные от нуля постоянные.

Между тем, многие физические величины являются функциями не только координат, но и импульсов; при этом отыскать среднее значение импульса, используя квадрат волновой функции в качестве плотности вероятности, невозможно. Для решения этой проблемы введём волновую функцию импульса  $\Phi(p, t)$  ( $|\Phi(p_0, t_0)|^2 dp$  – вероятность того, что в момент времени  $t_0$  импульс частицы принимает значения от  $p_0$  до  $p_0 + dp$ ). Очевидно,  $\bar{p} = \int \Phi^* p \Phi dp = (\Phi, p\Phi)_p$ .

Согласно *гипотезе де-Бройля* всякая частица обладает свойствами волны, длина которой составляет  $\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p}$ ; соответственно  $E = \hbar\omega$ ,  $p = \hbar k$ . Можно задать волновую функцию свободной частицы также как уравнение волны:  $\psi(x, t) = A e^{i(kx - \omega t)} = e^{\frac{i}{\hbar}(px - Et)}$  (постоянная  $A$  обращается в единицу согласно условию нормировки квадрата модуля волновой функции – плотности вероятности). Подобный выбор  $\psi$  имеет под собой физическое основание, связанное с интерпретацией волновых свойств частиц как особых *волн материи* (*волн Де-Бройля*), интенсивности (квадраты амплитуд) которых определяют вероятность нахождения частицы в данной точке пространства в данный момент времени.

Функция  $\psi(x, t)$  может быть представлена в виде интеграла Фурье:

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \cdot \int_{\mathbb{R}} \Phi(p, t) \cdot e^{\frac{i}{\hbar}px} dp, \quad \Phi(p, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \cdot \int_{\mathbb{R}} \psi(x, t) \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}px} dx$$

(при подстановке в эти интегралы волновой функции свободной частицы естественным образом получается расходящийся интеграл, интерпретируемый как  $\delta$ -функция; подробнее см. в 2.2). В данном случае  $\Phi(p, t)$  является волновой функцией импульса, хотя нет ни чёткого обоснования этого факта, ни объяснения именно такого выбора волновой функции

свободной частицы. В принципе, все рассуждения, предшествующие третьему постулату, являются скорее иллюстрацией выбора  $\hat{p}$ , нежели строгим выводом.

Итак, Фурье-образом  $\psi(x, t)$  является  $\Phi(p, t)$ , а образом  $\frac{\partial \psi}{\partial x}$  оказывается  $\frac{ip}{\hbar} \cdot \Phi(p, t)$ , но, по теореме Парсеваля, скалярное произведение двух функций равно скалярному произведению их Фурье-образов, поэтому  $\bar{p} = (\Phi, p\Phi)_p = (\psi, \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \psi)_x$ . Аналогично  $\bar{x} = (\psi, x\psi)_x = (\Phi, i\hbar \cdot \frac{\partial}{\partial p} \Phi)_p$ .

Те же операции можно провести в трёхмерном случае; получим, что  $\bar{\mathbf{p}} = (\psi, \frac{\hbar}{i} \nabla \psi)_{\mathbf{r}}$ . Таким образом, импульсу соответствует оператор  $\hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i} \nabla$  такой, что  $\bar{\mathbf{p}} = (\psi, \hat{\mathbf{p}} \psi)$ . В основу квантовой механики заложено положение о том, что подобная процедура может быть выполнена для всех физических величин.

**3. Постулат о среднем значении:** среднее значение физической величины  $F(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  для частицы, состояние которой описывается волновой функцией  $\psi(\mathbf{r}, t)$ , может быть найдено как

$$\bar{F} = \frac{(\psi, F_r \psi)_{\mathbf{r}}}{(\psi, \psi)_{\mathbf{r}}} = \frac{(\Phi, F_p \Phi)_{\mathbf{p}}}{(\Phi, \Phi)_{\mathbf{p}}},$$

где  $F_r = F(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{p}})$ ,  $F_p = F(\hat{\mathbf{r}}, \mathbf{p})$ ,  $\hat{\mathbf{r}} = i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}$ .

**Замечание:** данное утверждение верно не только для физических величин, но и для всех, пусть не определяемых экспериментально функций  $q(p)$  из  $L_2$ .

**Замечание:** этот постулат объясняет, почему в квантовой механике операторы физических величин являются эрмитовыми. Для произвольного оператора при условии нормировки  $\psi \bar{F} = (\psi, F \psi) = (F \psi, \psi)^*$  – действительная величина, поэтому  $(\psi, F \psi) = (F \psi, \psi)$ , то есть оператор  $F$  является эрмитовым.

**Определение:** эрмитов оператор физической величины называется *наблюдаемой*.

**Основные коммутационные соотношения:**  $[\hat{q}_i, \hat{q}_j] = [\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0$ . Найдём  $[\hat{q}_i, \hat{p}_j]$ ;

$$[\hat{q}_i, \hat{p}_j] \psi = q_i \left( -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial q_j} \right) - \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_j} (q_i \psi) \right) = i\hbar \delta_{ij} \psi \Rightarrow [\hat{q}_i, \hat{p}_j] = i\hbar \delta_{ij}.$$

Наконец, сформулируем ещё два постулата, смысл которых станет ясен в 2.2:

**4. Постулат полноты:** система собственных функций наблюдаемой полна (то есть позволяет выразить всякую функцию) в пространстве  $L_2$ , расширенном нормировкой на  $\delta$ -функцию.

**5. Постулат измерения:** результатом серии измерений значений физической величины  $F$  является статистическое распределение, среднее значение которого стремится к теоретическому, а каждое конкретное значение является собственным значением оператора  $F$ .

## 2.2. Измерение физических величин.

**Определение:** величина  $\overline{\Delta F^2} = \overline{(F - \bar{F})^2}$  называется *дисперсией* физической величины  $F$ .  $\Delta F^2 = F^2 - 2F\bar{F} + (\bar{F})^2$ ,  $\overline{\Delta F^2} = \overline{F^2} - (\bar{F})^2 = (\psi, F^2 \psi) - (\psi, F \psi)^2 = (F \psi, F \psi) - |(\psi, F \psi)|^2$ . Согласно неравенству Коши-Буняковского  $|(\psi, F \psi)| \leq \sqrt{(\psi, \psi)(F \psi, F \psi)}$ , причём неравенство обращается в равенство в случае  $F \psi = \lambda \psi$ . Таким образом, если  $\psi$  – собственная функция  $F$ , то  $\overline{\Delta F^2} = 0$ ; статистические флуктуации значений физической

величины обращаются в ноль, если динамическое состояние частицы описывается собственной функцией оператора, соответствующего этой величине.

**Соотношение неопределённостей:** пусть  $A$  и  $B$  – физические величины, для которых  $[A, B] = i\hbar$ . Рассмотрим  $\alpha = A - \bar{A}$ ,  $\beta = B - \bar{B}$  – этим физическим величинам соответствуют операторы  $\hat{a} = A - \bar{A}$ ,  $\hat{b} = B - \bar{B}$ ; очевидно,  $[\hat{a}, \hat{b}] = i\hbar$ .  $\bar{\alpha} = \bar{\beta} = 0 \Rightarrow (\Delta\alpha)^2 = (\Delta A)^2 = \alpha^2$ ,  $(\Delta\beta)^2 = (\Delta B)^2 = \beta^2$ .

$\overline{(\Delta\alpha)^2} \cdot \overline{(\Delta\beta)^2} = \overline{\alpha^2} \cdot \overline{\beta^2} = (\psi, \hat{a}^2 \psi)(\psi, \hat{b}^2 \psi) = (\hat{a}\psi, \hat{a}\psi)(\hat{b}\psi, \hat{b}\psi) \geq |(\hat{a}\psi, \hat{b}\psi)|^2$  (неравенство Коши-Буняковского). Таким образом,  $\overline{(\Delta A)^2} \cdot \overline{(\Delta B)^2} \geq |(\psi, \hat{a}\hat{b}\psi)|^2$ .

$$\hat{a}\hat{b} = \frac{\hat{a}\hat{b}}{2} + \frac{\hat{b}\hat{a}}{2} + \frac{\hat{a}\hat{b}}{2} - \frac{\hat{b}\hat{a}}{2} = \frac{\hat{a}\hat{b} + \hat{b}\hat{a}}{2} + \frac{1}{2}[\hat{a}, \hat{b}], \text{ поэтому}$$

$$(\psi, \hat{a}\hat{b}\psi) = \left( \psi, \frac{\hat{a}\hat{b} + \hat{b}\hat{a}}{2} \psi \right) + \frac{1}{2}i\hbar(\psi, \psi).$$

Первое слагаемое является действительным числом, поскольку оператор  $\frac{\hat{a}\hat{b} + \hat{b}\hat{a}}{2}$  – эрмитов. Таким образом,  $|(\psi, \hat{a}\hat{b}\psi)|^2 \geq \frac{\hbar^2}{4} \Rightarrow \overline{(\Delta A)^2} \cdot \overline{(\Delta B)^2} \geq \frac{\hbar^2}{4}$ . Таким образом,  $\delta A \cdot \delta B \geq \frac{\hbar}{2}$ , где  $\delta A$ ,  $\delta B$  – средние квадратичные отклонения (корни из дисперсий)  $A$  и  $B$ . В частности,  $[x, \hat{p}] = i\hbar \Rightarrow |\delta x \cdot \delta p| \geq \frac{\hbar}{2}$ .

Рассмотрим произвольную физическую величину  $F$  и спектр её оператора  $F$ ; случай дискретного спектра достаточно прост – как известно, из собственных векторов линейного оператора всегда можно выбрать полный линейно независимый набор, который, после процедуры ортонормировки, даст ортонормированный базис пространства  $L_2$  (полнота следует из постулаты полноты – см. 2.1). Проблема самой возможности нормировки (сходимости  $\int \psi_n^* \psi_n dx$ ) в данном случае не стоит: мы полагаем, что силы действуют лишь в ограниченной области пространства, а потому волновые функции достаточно быстро убывают к нулю на бесконечности – случай их бесконечного возрастания лишён физического смысла, поскольку означает, что частица "уходит" от действия внешних сил. Обозначим полный набор через  $\{\psi_n\}_n$ :  $F\psi_n = \lambda_n\psi_n$ ,  $(\psi_m, \psi_n) = \delta_{mn}$  (значения  $\lambda_n$  могут и совпадать); произвольная волновая функция  $\psi$  может быть разложена в ряд Фурье по этому набору:  $\psi = \sum_n C_n \psi_n$ , где  $C_n = (\psi, \psi_n)$ . На коэффициенты Фурье накладывается всего одно условие – нормировка  $\psi$ , определяемая равенством Парсевала  $1 = \|\psi\|^2 = (\psi, \psi) = \sum_n |C_n|^2$ .  $(\psi, F\psi) = \sum_{m,n} C_m^* C_n (\psi_m, F\psi_n) = \sum_{m,n} C_m^* C_n \lambda_n \delta_{mn} = \sum_n |C_n|^2 \lambda_n$ . Таким образом, физическим смыслом квадратов модулей коэффициентов Фурье разложения  $\psi$  является вероятность того, что в ходе конкретного измерения физическая величина  $F$  примет значение  $\lambda_n$ .

Отметим ещё одно важное свойство:  $\delta$ -функция также может быть разложена по полному набору  $\psi_n$ :  $\delta(x - x') = \sum_n a_n(x, x') \psi_n(x)$ . Домножая слева на  $\psi_m$  и интегрируя по всему объёму конфигурационного пространства, получим  $\int \psi_m^*(x) \delta(x - x') = a_m(x, x') = \psi_m^*(x')$ , поэтому  $\sum_n \psi_n^*(x') \psi_n(x) = \delta(x - x')$ .

**Пример** (собственные значения оператора  $\hat{l}_z$ ): в классической механике  $l_z = xp_y - yp_x$ , поэтому  $\hat{l}_z = -i\hbar \cdot \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$ . Перейдём к сферическим координатам ( $x = r \cos \varphi \sin \theta$ ,  $y = r \sin \varphi \sin \theta$ ,  $z = r \cos \theta$ ). Пусть  $\psi = \psi(x, y, z) = \psi(r, \varphi, \theta)$ , тогда

$$\frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = -\frac{\partial \psi}{\partial x} \cdot r \sin \varphi \sin \theta + \frac{\partial \psi}{\partial y} \cdot r \cos \varphi \sin \theta = -y \frac{\partial \psi}{\partial x} + x \frac{\partial \psi}{\partial y} = \frac{\hat{l}_z \psi}{-i\hbar}.$$

Таким образом, в сферических координатах  $\hat{l}_z = -i\hbar \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi}$ . Это означает, что зависимость собственных функций от  $r$  и  $\theta$  произвольна:  $\psi(r, \varphi, \theta) = f(r, \theta)\Phi(\varphi)$ , а уравнение на собственные значения примет вид  $-i\hbar\Phi' = \lambda\Phi \Rightarrow \Phi = \Phi_0 e^{\frac{i\lambda}{\hbar}\varphi}$ . Значения  $\varphi$  и  $\varphi + 2\pi$  эквивалентны, поэтому  $\Phi$  должна быть периодической функцией с периодом  $2\pi$ . Это означает, что  $e^{\frac{2\pi i\lambda}{\hbar}} = 1 \Rightarrow \frac{2\pi\lambda}{\hbar} = 2\pi m, m \in \mathbb{Z} \Rightarrow \lambda = m\hbar$ .

Между тем, во многих случаях спектр оператора  $\Gamma$  является непрерывным; рассмотрим, например, собственные функции оператора кинетической энергии:  $\Gamma\psi = \lambda\psi \Rightarrow \psi'' + \frac{2m}{\lambda}\psi = 0 \Rightarrow \psi = Ae^{i\omega x} + Be^{-i\omega x}, \omega = \sqrt{\frac{2m}{\lambda}}$  – все  $\lambda > 0$  являются собственными значениями  $\Gamma$ . При этом собственные функции представимы в виде  $\psi = C_1 \sin(\omega x + C_2)$ , то есть их квадраты неинтегрируемы на  $\mathbb{R}$ . Существуют два подхода к рассмотрению таких функций – введение собственных дифференциалов или нормировка на  $\delta$ -функцию.

**Собственные дифференциалы:** рассмотрим малые участки  $\delta p$  числовой оси;

$$Y(x, p, \delta p) = \frac{1}{\sqrt{\delta p}} \cdot \int_p^{p+\delta p} e^{\frac{i}{\hbar}p'x} dp' = \frac{1}{\sqrt{\delta p}} \frac{\hbar}{ix} \cdot e^{\frac{i}{\hbar}px} \left( e^{\frac{i}{\hbar}\delta p x} - 1 \right),$$

а, поскольку  $e^{i\alpha} - 1 = \cos \alpha + i \sin \alpha - \cos^2 \frac{\alpha}{2} - \sin^2 \frac{\alpha}{2} = \cos^2 \frac{\alpha}{2} - \sin^2 \frac{\alpha}{2} + 2i \sin \frac{\alpha}{2} \cos \frac{\alpha}{2} - \cos^2 \frac{\alpha}{2} - \sin^2 \frac{\alpha}{2} = 2 \sin \frac{\alpha}{2} \left( i \cos \frac{\alpha}{2} - \sin \frac{\alpha}{2} \right) = 2i \sin \frac{\alpha}{2} \left( \cos \frac{\alpha}{2} + i \sin \frac{\alpha}{2} \right) = 2i \sin \frac{\alpha}{2} \cdot e^{\frac{i\alpha}{2}}$ ,

$$Y(x, p, \delta p) = \frac{1}{\sqrt{\delta p}} \frac{2\hbar}{x} \cdot e^{\frac{i}{\hbar}\left(p+\frac{\delta p}{2}\right)x} \cdot \sin \frac{\delta p}{2\hbar} x.$$

Соответственно,

$$(Y, Y) = \frac{4\hbar^2}{\delta p} \cdot \int_{\mathbb{R}} \frac{1}{x^2} \cdot \sin^2 \frac{\delta p}{2\hbar} x \cdot dx = \frac{8\hbar^2}{\delta p} \cdot \int_0^{+\infty} \frac{\sin^2 \frac{\delta p}{2\hbar} x}{x^2} dx = \frac{8\hbar^2}{\delta p} \cdot \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\delta p}{2\hbar} = 2\pi\hbar < \infty,$$

поскольку  $\int_0^{+\infty} \frac{\sin^2 \alpha x}{x^2} dx = \frac{\pi}{2} |\alpha|$ . Таким образом, можно построить нормируемые *собственные дифференциалы* волновых функций  $Y \in L_2$ .

Однако более удобен другой приём: пусть спектр оператора  $A$  непрерывен и невырожден, причём  $y_p(x)$  – собственные функции  $A$  ( $A y_p = p y_p$ ). Функции  $y_p$  взаимно ортогональны, а общее решение  $\psi(x)$  по аналогии со случаем дискретного спектра представляется в виде интеграла Фурье  $\psi(x) = \int_{\{p\}} c(p') y_{p'}(x) dp'$ , где  $c(p') = (y_{p'}, \psi) = \int_{\{p\}} c(p'')(y_{p'}, y_{p''}) dp'' =$

$\int_{\{p\}} c(p'') \cdot f(p', p'') dp''$ , поскольку  $(y_{p'}, y_{p''}) = \int_{\{x\}} y_{p'}^*(x) y_{p''}(x) dx = f(p', p'')$ . Однако выполнение

подобного соотношения возможно только в случае  $f(p', p'') = (y_{p'}, y_{p''}) = \delta(p' - p'')$ . Таким образом, для рассмотрения собственных функций произвольного оператора достаточно расширить пространство  $L_2$  возможностью нормировки на  $\delta$ -функцию, то есть элементы  $f: (f, f) = \delta(0)$ . Нормировка  $\psi$  определится условием

$$1 = (\psi, \psi) = \int_{\{p\}} \int_{\{p\}} c^*(p') c(p'')(y_{p'}, y_{p''}) dp' dp'' = \int_{\{p\}} \int_{\{p\}} c^*(p') c(p'') \delta(p' - p'') dp' dp'' = \int_{\{p\}} |c(p')|^2 dp'.$$

$$\begin{aligned}\bar{A} = (\psi, A \psi) &= \left( \int_{\{p\}} c(p') y_{p'}(x) dp', \int_{\{p\}} p'' c(p'') y_{p''} dp'' \right) = \int_{\{p\}} c^*(p') \int_{\{p\}} p'' c(p'') \cdot (y_{p'}, y_{p''}) dp'' dp' = \\ &= \int_{\{p\}} c^*(p') \int_{\{p\}} p'' c(p'') \delta(p' - p'') dp'' dp' = \int_{\{p\}} p' |c(p')|^2 dp'.\end{aligned}$$

Заметим также, что  $\psi(x) = \int_{\{p\}} c(p') y_{p'}(x) dp' =$

$$= \int_{\{p\}} y_{p'}(x) \int_{\{x\}} \psi(x') y_{p'}^*(x') dx' dp' = \int_{\{x\}} \psi(x') \int_{\{p\}} y_{p'}^*(x') y_{p'}(x) dp' dx' = \int_{\{x\}} \psi(x') g(x, x') dx',$$

что возможно только в случае  $g(x, x') = \int_{\{p\}} y_{p'}^*(x') y_{p'}(x) dp' = \delta(x' - x)$  – аналогичное соотношение уже было выведено для случая дискретного спектра.

В общем случае спектра, имеющего как дискретную, так и непрерывную составляющие, необходимо объединить результаты, полученные для каждого из случаев:

$$\begin{aligned}\psi(x) &= \sum_n c_n \psi_n(x) + \int_{\{p\}} c(p') y_{p'}(x) dp', \quad 1 = (\psi, \psi) = \sum_n |c_n|^2 + \int_{\{p\}} |c(p')|^2 dp', \\ \sum_n \psi_n^*(x') \psi_n(x) + \int_{\{p\}} y_{p'}^*(x') y_{p'}(x) dp' &= \delta(x' - x), \quad \bar{A} = \sum_n \lambda_n |c_n|^2 + \int_{\{p\}} p' |c(p')|^2 dp'.\end{aligned}$$

**Замечание:** при вычислении средних значений физических величин мы уже сталкивались с двумя представлениями оператора  $F$  – координатным и импульсным (при этом операторы  $\hat{x}$  и  $\hat{p}$  соответственно являлись мультипликативными). Выражения  $(\psi_m, \psi_n) = \delta_{mn}$ ,  $(y_p, y_{p'}) = \delta(p - p')$  задают скалярные произведения базисных функций в координатном представлении, а  $\sum_n \psi_n^*(x') \psi_n(x) + \int_{\{p\}} y_{p'}^*(x') y_{p'}(x) dp' = \delta(x' - x)$  – скалярные произведения базисных функций в  $p$ -представлении, то есть представлении векторов базиса как функций  $p$ , а не  $x$ ; при этом  $p$  – произвольная физическая величина. Подробнее о представлениях см. 2.7.

### 2.3. Уравнение Шредингера и его простейшие следствия.

Заметим, что волновая функция свободной частицы  $\psi(x, t) = e^{\frac{i}{\hbar}(px - Et)}$  удовлетворяет уравнению  $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = T \psi$ . По аналогии можно записать *уравнение Шредингера*  $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H \psi$ , основное уравнение квантовой механики. Здесь  $H$  – *гамильтониан*; оператор, соответствующий функции Гамильтона  $H = H(\hat{q}_i, \hat{p}_i)$ . Значение функции Гамильтона есть энергия системы, поэтому гамильтониан можно рассматривать как оператор энергии.

#### 1. Постоянство плотности вероятности.

$$|\psi|^2 = \psi^* \psi \Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} |\psi|^2 = \psi^* \cdot \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \cdot \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = \psi^* \cdot \frac{H \psi}{i\hbar} - \psi \cdot \frac{H \psi^*}{i\hbar};$$

проинтегрируем полученное равенство по всему объёму конфигурационного пространства, тогда  $\frac{\partial}{\partial t} (\psi, \psi) = \frac{1}{i\hbar} ((\psi, H \psi) - (H \psi, \psi)) = 0$ .



**2. Условия сохранения среднего значения физической величины.** Найдём скорость изменения среднего значения физической величины  $F$ ; пусть  $F$ ,  $H$  не зависят явным образом от времени. Тогда, поскольку  $\bar{F} = (\psi, F \psi)$ ,

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{F}}{dt} &= \left( \frac{\partial \psi}{\partial t}, F \psi \right) + \left( \psi, F \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) = \left( \frac{1}{i\hbar} H \psi, F \psi \right) + \left( F \psi, \frac{1}{i\hbar} H \psi \right) + \left( \psi, \frac{\partial F}{\partial t} \psi \right) = \\ &= -\frac{1}{i\hbar} ((\psi, H F \psi) - (\psi, F H \psi)) + \left( \psi, \frac{\partial F}{\partial t} \psi \right) = \frac{1}{i\hbar} (\psi, [F, H] \psi) + \left( \psi, \frac{\partial F}{\partial t} \psi \right). \end{aligned}$$

Таким образом, условиями сохранения величины  $\bar{F}$  (существования интеграла движения) являются  $\frac{\partial F}{\partial t} = 0$ ,  $[F, H] = 0$ .

**3. Поток вероятности.** Рассмотрим уравнение Шредингера для свободной частицы

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} (\psi^* H \psi - \psi (H \psi)^*) = \frac{1}{i\hbar} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \right) (\psi^* \Delta \psi - \psi \Delta \psi^*) = \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \cdot \nabla (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*), \end{aligned}$$

где  $\rho$  – плотность вероятности обнаружения частицы в той или иной точке пространства. Логично обозначить

$$\mathbf{j} = -\frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \mathbf{j} = 0$$

– уравнение непрерывности потока вероятности (здесь  $\mathbf{j}$  – поток вероятности).

Рассмотрим теперь возможность разделения переменных в уравнении Шредингера; очевидно, оно может быть записано в виде  $\left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H \right) \Psi = 0$ . Тогда, в случае  $\Psi(x, t) = \psi(x) f(t)$ , получим при подстановке  $i\hbar \frac{f'}{f} = \frac{H \psi}{\psi}$  – здесь приравнены функции разных переменных ( $x$  и  $t$ ), поэтому обе части равенства тождественно постоянны и равны некоторой  $E$  – постоянной разделения. Как оказалось, эта постоянная имеет смысл энергии, а потому она сразу же получает соответствующее обозначение. После подстановки получим  $i\hbar f' = E f \Rightarrow f = e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$  и  $H \psi = E \psi$  – стационарное уравнение Шредингера, являющееся, по сути дела, задачей на собственные значения оператора  $H$ . Решением этой задачи могут быть как дискретный, так и непрерывный спектры  $H$ , а собственные функции  $\psi_n$  связаны теми же соотношениями, что для других наблюдаемых (см. 2.2). Обычно именно собственные функции гамильтониана используют в качестве базисных.

**Определение:** стационарными состояниями называются состояния, имеющие определённую энергию, то есть состояния, описываемые волновыми функциями вида  $\psi_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$ , где  $\psi_n$  – собственные функции гамильтониана. Основными особенностями стационарных состояний являются независимость от времени плотности и потока вероятности.

**Начальные условия:** лучшим способом задания начальных условий является указание явного вида волновой функции в нулевой момент времени ( $\Psi(x, 0)$ ). Из предыдущего абзаца следует, что  $\Psi(x, 0) = \sum_n C_n \psi_n(x)$ ; домножим скалярно это равенство на  $\psi_m$  ( $m \neq n$ ) слева; тогда  $(\psi_m, \Psi(x, 0)) = \sum_n C_n \delta_{mn} = C_m$ , то есть начальные условия позволяют легко определить коэффициенты разложения функции состояния по базисным функциям. Домножение таких слагаемых на  $e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$  и нормировка приводят к ответу – искомой волновой функции.

## 2.4. Простейшие задачи квантовой механики.

**Пример** (частица в бесконечно глубоком ящике): рассмотрим потенциал, описываемый зависимостью

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

Очевидно, что в этом случае координата частицы не может принимать значения, превосходящие  $\frac{a}{2}$  по модулю, поэтому  $\forall x: |x| \geq \frac{a}{2} \psi(x) = 0$ . Запишем функцию Гамильтона системы  $H(x, p, t) = \frac{p^2}{2m}$ ; соответственно, гамильтониан имеет вид  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ . Стационарное уравнение Шредингера является уравнением второго порядка с постоянными коэффициентами  $\psi'' + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0$ . Решения этого уравнения  $\psi = C_1 \cos \omega x + C_2 \sin \omega x$  ( $\omega = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ ) должны удовлетворять краевым условиям  $\psi\left(\pm \frac{a}{2}\right) = 0$ , то есть  $a\omega = \pi n \Rightarrow E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$ . Таким образом, энергия частицы может принимать лишь счётное число значений – спектр гамильтониана частицы дискретен, а энергия квантована.

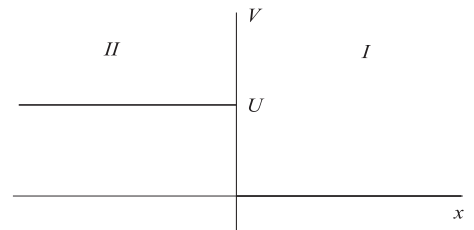
**Пример** (случай ступенчатого потенциала): пусть потенциал представляет собой ступенчатую функцию и принимает значения  $V_n$ ; уравнение Шредингера имеет вид  $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + V\psi = E\psi$ , поэтому для каждого участка, на котором значение потенциала постоянно,

$$\psi'' + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V_n)\psi = 0 \Rightarrow \psi(x) = A_n e^{k_n x} + B_n e^{-k_n x}, \quad k_n^2 = -\frac{2m}{\hbar^2}(E - V_n).$$

Таким образом, в случае  $E \geq V_n$   $\psi(x)$  представляет собой сумму экспонент (или просто экспоненту), а при  $E < V_n$  – гармоническую функцию. Для нахождения входящих в решение постоянных нужно использовать условия гладкости функции  $\psi$ : если  $x_n$  – координата конца "ступеньки", то должны выполняться условия

$$\begin{cases} \psi(x_n + 0) = \psi(x_n - 0) \\ \psi'(x_n + 0) = \psi'(x_n - 0). \end{cases}$$

Рассмотрим в качестве примера случай двухступенчатого потенциала, представленного на рисунке (величины  $E$  и  $U$  учитывают множитель  $\frac{2m}{\hbar^2}$ ):  $x > 0$ , тогда  $\psi'' + E\psi = 0 \Rightarrow \psi = A_1 \sin(kx + \varphi)$ ,  $k = \sqrt{E}$ . При  $x < 0$  и  $E \leq U$   $\psi'' + (E-U)\psi = 0 \Rightarrow \psi = A_2 e^{\kappa x}$ ,  $\kappa = \sqrt{U-E}$  (член с  $e^{-\kappa x}$  в этой области не имеет смысла, так как приводит к неограниченному увеличению волновой функции). Условия гладкости:



$$\begin{cases} A_1 \sin \varphi = A_2 \\ A_1 k \cos \varphi = \kappa A_2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \sin \varphi = \frac{A_2}{A_1} \\ \cos \varphi = \frac{A_2 \kappa}{A_1 k} \end{cases} \Rightarrow \operatorname{ctg} \varphi = \sqrt{\frac{U-E}{E}}, \quad \frac{A_2}{A_1} = \sqrt{\frac{E}{U}}.$$

Таким образом, все значения  $E: 0 \leq E \leq U$  являются собственными значениями оператора  $H$  – его спектр непрерывен.

При  $x < 0$  и  $E > U$   $\psi(x) = A_2 \sin(k_1 x + \varphi_1)$ ,  $k_1 = \sqrt{E - U}$ . Также можно записать решение в виде:

$$\frac{\psi(x)}{\left| \begin{array}{c|cc} & I & II \\ \hline & Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x} & Ce^{ik_1x} + De^{-ik_1x} \end{array} \right.}$$

В этом случае легко выясняется физический смысл всех решений; частица может подлетать к барьеру из положительной или отрицательной бесконечности. В первом случае компонента  $Ae^{ik_1x}$  соответствует частице, подлетающей к барьеру, компонента  $Be^{-ik_1x}$  – частице, улетающей в положительную бесконечность (отражённой от барьера), а  $De^{-ik_1x}$  – частице, улетающей в отрицательную бесконечность (прошедшей через барьер).  $Ce^{ik_1x}$  соответствует частице, подлетающей к барьеру из отрицательной бесконечности, а потому в данном случае  $C = 0$ . Вероятность прохождения через барьер равна  $\left| \frac{D}{A} \right|^2$ , а вероятность отражения от барьера  $\left| \frac{B}{A} \right|^2$ . Аналогично для частицы, летящей из отрицательной бесконечности,  $A = 0$ , вероятности прохождения и отражения равны  $\left| \frac{B}{C} \right|^2$  и  $\left| \frac{D}{C} \right|^2$  соответственно.

**Пример** (гармонический осциллятор): в классической механике для гармонического осциллятора  $H(x, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{kx^2}{2} = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}$ . Уравнение Шредингера принимает вид  $\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 - E \right) \psi = 0 \Leftrightarrow \left( \frac{d^2}{dx^2} - \frac{m^2\omega^2}{\hbar^2} x^2 + \varepsilon \right) \psi = 0$ . Пусть  $\frac{m\omega}{\hbar} = \lambda$ ,  $\frac{2mE}{\hbar^2} = \varepsilon$ ; тогда  $\psi'' + (\varepsilon - \lambda^2 x^2)\psi = 0$ .

Для начала найдём асимптотическое решение; при  $|x| \rightarrow \infty$  уравнение упрощается  $\psi'' - \lambda^2 x^2 \psi = 0$ . Пусть  $\psi = e^{\alpha x^2}$ , тогда  $\psi' = 2\alpha x e^{\alpha x^2}$ ,  $\psi'' = 2\alpha e^{\alpha x^2} + 4\alpha^2 x^2 e^{\alpha x^2}$ . Подставляя в уравнение, получим  $(2\alpha + 4\alpha^2 x^2 - \lambda^2 x^2)e^{\alpha x^2} = 0 \Leftrightarrow 2\alpha + (4\alpha^2 - \lambda^2)x^2 = 0 \Rightarrow$  (пренебрегаем  $2\alpha$ )  $\Rightarrow (4\alpha^2 - \lambda^2)x^2 = 0$ . Решение существует при  $4\alpha^2 = \lambda^2 \Leftrightarrow \alpha = \pm \frac{\lambda}{2}$ . Оно должно стремиться к нулю на бесконечности (иначе  $\psi$  не будет интегрируема на  $\mathbb{R}$ ), поэтому  $\alpha < 0 \Rightarrow \alpha = -\frac{\lambda}{2}$ .

Будем искать решение на всей числовой прямой в виде  $\psi(x) = y(x) \cdot e^{-\frac{\lambda}{2}x^2}$ ;  $\psi' = y'e^{-\frac{\lambda}{2}x^2} - \lambda xy e^{-\frac{\lambda}{2}x^2}$ ,  $\psi'' = y''e^{-\frac{\lambda}{2}x^2} - \lambda xy'e^{-\frac{\lambda}{2}x^2} - \lambda ye^{-\frac{\lambda}{2}x^2} - \lambda xy'e^{-\frac{\lambda}{2}x^2} + \lambda^2 x^2 ye^{-\frac{\lambda}{2}x^2} = y''e^{-\frac{\lambda}{2}x^2} - 2xy'\lambda e^{-\frac{\lambda}{2}x^2} + y(\lambda^2 x^2 - \lambda)e^{-\frac{\lambda}{2}x^2}$ . Уравнение Шредингера принимает вид  $y'' - 2\lambda xy' + (\varepsilon - \lambda)y = 0$ . Представим решение в виде степенного ряда  $y = \sum_{k=0}^{+\infty} c_k x^k$ ,  $y' = \sum_{k=1}^{+\infty} k c_k x^{k-1}$ ,  $y'' = \sum_{k=2}^{\infty} k(k-1)c_k x^{k-2}$ . Тогда  $\sum_{k=2}^{+\infty} (k(k-1)c_k x^{k-2} - 2\lambda k c_k x^k + c_k(\varepsilon - \lambda)x^k) - 2\lambda c_1 x + (c_1 + c_0)(\varepsilon - \lambda) = 0$ . Приравнивая коэффициенты при равных степенях  $x$ , находим

$$(k+1)(k+2)c_{k+2} = c_k(2\lambda k - (\varepsilon - \lambda)) \Rightarrow c_{k+2} = \frac{2\lambda k + \lambda - \varepsilon}{(k+1)(k+2)} \cdot c_k.$$

Можно убедиться в том, что при наличии бесконечного числа членов такой ряд сходится к  $e^{\lambda x^2}$ , то есть бесконечно возрастает с возрастанием  $x$ . Поэтому выберем  $n: c_n \neq 0, c_{n+1} =$

$c_{n+2} = \dots = 0$ ; соответственно,  $\varepsilon_n = \lambda(2n + 1)$ ,  $E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right)$ ,  $n = 0, 1, \dots$ . Общее решение

$$\psi_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}} \cdot H_n(\sqrt{\lambda}x) \cdot e^{-\frac{\lambda}{2}x^2}, \text{ где } H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \cdot \frac{d^n e^{-x^2}}{dx^n}$$

– полиномы Эрмита (система ортонормированных функций).

**Определение:** *основным состоянием* называется состояние с наименьшей энергией.

**Двухмерный гармонический осциллятор:**  $H = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2) + \frac{1}{2}m\omega^2(x^2 + y^2)$ . Переменные разделяются, поэтому  $\Psi(x, y) = \psi(x)\Phi(y)$  и  $H_1 \psi = \hbar\omega \left( n_1 + \frac{1}{2} \right) \psi$ ,  $H_2 \Phi = \hbar\omega \left( n_2 + \frac{1}{2} \right) \Phi$ . Тогда  $E = \hbar\omega(n_1 + n_2 + 1) = \hbar\omega(n + 1)$ ,  $n = 0, 1, \dots$ . Для основного состояния общее решение имеет вид  $\Psi(x, y) = \psi_0(x)\Phi_0(y)$ , для первого возбуждённого возможны два сочетания  $\psi$  и  $\Phi$ :

$$\Psi(x, y) = \begin{cases} \psi_0(x)\psi_1(y) \\ \psi_1(x)\psi_0(y), \end{cases}$$

то есть первое возбуждённое состояние является дважды вырожденным. В общем случае кратность вырождения  $n$ -го состояния равна  $n + 1$ .

**Трёхмерный гармонический осциллятор:** аналогично двумерному случаю можно разделить переменные; тогда  $E = \hbar\omega \left( n_1 + n_2 + n_3 + \frac{3}{2} \right) = \hbar\omega \left( n + \frac{3}{2} \right)$ .

## 2.5. Задача об атоме водорода.

В этой задаче рассматриваются два тела, потенциал взаимодействия которых зависит только от расстояния между телами ( $V(r)$ ). Функция Гамильтона системы имеет вид  $H(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{R}, \mathbf{r}) = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + V(r)$ . Тогда в координатах, связанных с центром масс системы,  $H = \frac{\hat{P}^2}{2\mu} + \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(r) = H_0 + \hat{h}$ , где  $H_0$  – оператор, действующий на  $\mathbf{R}$  (то есть радиус-вектор центра масс), а  $\hat{h}$  – оператор, действующий на  $\mathbf{r}$  (вектор, соединяющий тела). Переменные в уравнении Шредингера разделяются, поэтому

$$H_0 \varphi = T\varphi, \quad \varphi(\mathbf{R}) = e^{\pm \frac{i}{\hbar}(\mathbf{P}\mathbf{R})};$$

под  $T = E_t - E$  в данном случае понимается кинетическая энергия, возникающая в ходе разделения переменных:

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}); \quad \frac{(H_0 - E_t)\varphi}{\varphi} = -\frac{\hat{h}\psi}{\psi} = -E,$$

где  $E_t$  – полная энергия системы (кинетическая энергия центра масс  $T$  и потенциальная энергия взаимодействия частиц  $E$ ).

Для того, чтобы решить уравнение Шредингера на  $\psi$ , перейдём к сферическим координатам; необходимо записать в сферических координатах оператор  $-\hbar^2 \nabla^2$ .

Рассмотрим произвольные векторы  $\mathbf{a}, \mathbf{b}$ :

$$[\mathbf{a}\mathbf{b}]^2 = \mathbf{a}^2 \mathbf{b}^2 (1 - \cos^2 \alpha) = \mathbf{a}^2 \mathbf{b}^2 - (\mathbf{a}\mathbf{b})^2 \Rightarrow \mathbf{a}^2 \mathbf{b}^2 = [\mathbf{a}\mathbf{b}]^2 + (\mathbf{a}\mathbf{b})^2,$$

поэтому  $\mathbf{p}^2 = \frac{1}{r^2} \cdot (\mathbf{r} \mathbf{p})^2 + \frac{1}{r^2} [\mathbf{r} \mathbf{p}]^2$ . Переходя к операторам, получим  $\hat{\mathbf{p}}^2 = \hat{p}_r^2 + \frac{1}{r^2} \hat{l}^2$ , где через  $\hat{p}_r$  обозначена радиальная составляющая оператора импульса (очевидно, вторая составляющая является угловой, поскольку оператор  $\hat{l}^2$  действует только на угловые переменные  $\varphi, \theta$  (это будет показано ниже). Оператор  $\hat{l}^2$  эрмитов, поэтому  $\hat{p}_r^2$  также должен быть эрмитовым; по этой причине выбираем  $\hat{p}_r$  в симметричной форме

$$\hat{p}_r = \frac{1}{2} \left( \hat{\mathbf{p}} \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r} + \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r} \hat{\mathbf{p}} \right).$$

$$\forall f = f(r) \left( \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r} \hat{\mathbf{p}} \right) f = -i\hbar \left( \frac{x}{r} \frac{df}{dr} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{y}{r} \frac{df}{dr} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{z}{r} \frac{df}{dr} \frac{\partial}{\partial z} \right) = -i\hbar \frac{df}{dr} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r} \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial r},$$

поскольку мы априорно полагаем, что  $\hat{p}_r$  действует только на функции  $r$ . Аналогично

$$\left( \hat{\mathbf{p}} \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r} \right) = -i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial x} \frac{fx}{r} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{fy}{r} + \frac{\partial}{\partial z} \frac{fz}{r} \right) = -\frac{i\hbar}{r^2} \left( xr \frac{\partial f}{\partial x} + fr - fx \frac{\partial r}{\partial x} + yr \frac{\partial f}{\partial y} + fr -$$

$$-fy \frac{\partial r}{\partial y} + zr \frac{\partial f}{\partial z} + fr - fz \frac{\partial r}{\partial z} \right) = -i\hbar \frac{df}{dr} - \frac{2i\hbar}{r} f \Rightarrow \hat{\mathbf{p}} \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r} = -i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{2}{r} \right).$$

Таким образом,

$$\hat{p}_r = -i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right), \quad \hat{p}_r^2 = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial r} \frac{1}{r} + \frac{1}{r^2} \right) =$$

$$= -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \Rightarrow \hat{h} = \frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} + \frac{\hat{l}^2}{2\mu r^2} + V(r).$$

$\hat{l}_z = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x$ ;  $\forall f = f(r) \hat{l}_z f = -i\hbar \left( x \frac{\partial f}{\partial y} - y \frac{\partial f}{\partial x} \right) = -\frac{i\hbar}{r} (xy - yx) \cdot \frac{df}{dr} = 0$ , аналогично  $\hat{l}_x f = \hat{l}_y f = 0$ , то есть оператор  $\hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2$  действует только на угловые переменные  $\varphi, \theta$ . Это означает, что в уравнении Шредингера

$$\hat{h} \psi = E\psi \Leftrightarrow (r^2 \hat{p}_r^2 + 2\mu r^2 (V - E) + \hat{l}^2) \psi = 0;$$

переменные могут быть разделены:  $\psi(r, \Omega) = f(r) \cdot Y(\Omega)$ , где  $\Omega = (\varphi, \theta)$ . Тогда

$$-\frac{1}{f} (r^2 \hat{p}_r^2 + 2\mu r^2 (V - E)) f = \frac{\hat{l}^2 Y}{Y} = \lambda.$$

Сначала решим уравнение на угловые переменные  $\hat{l}^2 Y = \lambda Y$  – это задача на собственные значения оператора  $\hat{l}^2$ , решением которой являются  $\lambda = l(l+1)\hbar^2$ , где  $l = 0, 1, \dots$  – *орбитальное квантовое число* (см. 4.2). Таким  $\lambda$  соответствуют собственные функции  $Y_{lm}(\varphi, \theta) = N_{lm} e^{im\varphi} \cdot \Theta_{lm}(\theta)$ , где  $\Theta_{lm} \equiv P_l^m(\cos \theta)$  – присоединённый полином Лежандра, а  $m$  – так называемое *магнитное квантовое число*.  $[\hat{l}_z, \hat{l}^2] = [\hat{l}_z, \hat{l}_x^2] + [\hat{l}_z, \hat{l}_y^2] + [\hat{l}_z, \hat{l}_z^2] = [\hat{l}_z, \hat{l}_x] \hat{l}_x + \hat{l}_x [\hat{l}_z, \hat{l}_x] + [\hat{l}_z, \hat{l}_y] \hat{l}_y + \hat{l}_y [\hat{l}_z, \hat{l}_y] = -i\hbar(\hat{l}_y \hat{l}_x + \hat{l}_x \hat{l}_y - \hat{l}_x \hat{l}_y - \hat{l}_y \hat{l}_x) = 0$  – операторы  $\hat{l}_z$  и  $\hat{l}^2$  коммутируют, а потому (теорема о коммутирующих операторах – см. 1) имеют общий набор собственных функций. Таким образом,  $\hat{l}_z Y_{lm} = m\hbar Y_{lm}$ ;  $m\hbar$  – собственные значения  $\hat{l}_z$  (см. 2.2). На значения  $m$  накладывается ограничение  $m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$  (см. 4.2).

Теперь решим уравнение на  $r$ :

$$-(r^2 \hat{p}_r^2 + 2\mu r^2 (V - E)) f = \lambda f \Leftrightarrow \left( \frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} + V - E \right) f = -\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} f.$$

Рассмотрим случай кулоновского потенциала  $V(r) = -\frac{e^2}{r}$ . Тогда

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r} - E \right) f = 0.$$

Переходя к функции  $y(r) = rf(r)$ , получим

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \cdot \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r} - E \right) y = 0 \Leftrightarrow y'' + \left( \frac{2\mu}{\hbar^2} E + \frac{2e^2\mu}{\hbar^2} \frac{1}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) y = 0.$$

Перейдём к атомной системе единиц, то есть положим  $\mu = 1$ ,  $e = 1$ ,  $\hbar = 1$ , и получим дифференциальное уравнение

$$y'' + \left( 2E + \frac{2}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) y = 0$$

(необходимо отметить, что масса протона  $m_p \gg m_e$ , поэтому  $\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx m_e = 1$  в атомной системе координат).

Для начала найдём асимптотические решения; при  $r \rightarrow 0+$   $y'' - \frac{l(l+1)}{r^2} y = 0$ . Подставим  $y = r^s$ , тогда  $s(s-1)r^{s-2} - l(l+1)r^{s-2} = 0 \Rightarrow s = l+1, -l$ ; подходит только значение  $s = l+1$ , поскольку иначе  $y \sim \frac{1}{r^l} \rightarrow +\infty$ ,  $r \rightarrow 0+$ . При  $r \rightarrow +\infty$   $y'' + 2Ey = 0$ . Подставив  $y = e^{\alpha r}$ , получим  $(\alpha^2 + 2E)e^{\alpha r} = 0 \Rightarrow \alpha = \pm\sqrt{-2E}$  ( $E$  – потенциальная энергия притяжения, поэтому  $-E > 0$ ). Таким образом,  $y \sim e^{-\sqrt{-2E}r}$ ,  $r \rightarrow +\infty$ . Необходимо отметить, что здесь мы наложили на функцию  $y$  два условия  $y(0+) = 0$ ,  $y \rightarrow 0$ ,  $r \rightarrow +\infty$ . В принципе, второе условие не всегда имеет смысл, поскольку предполагает, что траектории частиц ограничены: это соответствует вращению электрона вокруг ядра. Однако возможен и другой случай – рассеяние электрона на ядре, который здесь рассмотрен не будет.

Для того, чтобы сохранить асимптотику  $y$ , необходимо либо домножить её на ограниченную функцию, либо на полином степени  $u$ . Пусть  $y = r^{l+1} \cdot \sum_{k=0}^u a_k r^k \cdot e^{\alpha r} = v(r)e^{\alpha r}$ .  $y' = (v' + \alpha v)e^{\alpha r}$ ,  $y'' = (v'' + 2\alpha v' + \alpha^2 v)e^{\alpha r}$ ; уравнение Шредингера принимает вид

$$v'' + 2\alpha v' + \left( \alpha^2 + 2E + \frac{2}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) v = 0 \Leftrightarrow v'' - 2\sqrt{-2E}v' + \left( \frac{2}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) v = 0.$$

$$\begin{aligned} v = \sum_{k=0}^u a_k r^{k+l+1} &\Rightarrow \sum_{k=0}^u (a_k ((k+l+1)(k+l) - l(l+1)) r^{k+l-1} + a_k (2\alpha(k+l-1) + 2) r^{k+l}) = \\ &= 0 \Rightarrow a_{k+1} ((k+l+1)(k+l+2) - l(l+1)) = 2a_k (1 + \alpha(k+l+1)). \end{aligned}$$

Ряд не является бесконечным (иначе нарушается асимптотика  $y$  при  $r \rightarrow +\infty$ ), поэтому  $\exists k: \alpha(k+l+1) + 1 = 0 \Rightarrow \alpha = -\frac{1}{n_r + l + 1}$ ,  $E = -\frac{1}{2(n_r + l + 1)^2}$ , где  $n_r$  – радиальное квантовое число. Пусть  $n = n_r + l + 1$  – главное квантовое число ( $n \in \mathbb{N}$ ), тогда  $E_n = -\frac{1}{2n^2}$  в атомной системе единиц. Рассматривая уравнение Шредингера в других системах единиц, найдём  $E_n = -\frac{\mu e^4}{\hbar^2} \frac{1}{2n^2}$ .

Таким образом, три квантовых числа ( $n$ ,  $l$ ,  $m$ ) полностью определяют состояние электрона, движущегося вокруг ядра и рассматриваемого как материальная точка (то есть без

учёта собственного механического момента – спина). Состояние задаётся волновой функцией

$$\psi_{nlm} = f_{nl} \cdot Y_{lm} = r^l \sum_{k=0}^{n-l-1} a_k r^k \cdot e^{-\frac{r}{n}} Y_{lm}.$$

Состояния с  $l = 0$  в спектроскопии обозначаются буквой  $s$ , с  $l = 1$  – буквой  $p$ , с  $l = 2$  – буквой  $d$ , и так далее. Очевидно, для  $n = 1$   $l = 0$ , то есть такое состояние невырождено. Для  $n = 2$   $l = 0; 1$ , то есть возможны три значения  $m = -1; 0; 1$  – всего четыре состояния. В общем случае кратность вырождения определяется возможными значениями  $m$  при всех  $l$ , допустимых для данного  $n$ ; при фиксированном  $l$  возможны  $2l + 1$  значений  $m$ , то есть кратность вырождения состояния с главным квантовым числом  $n$  равна  $\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2$ .

## 2.6. Предельный переход к классической механике.

В общем случае функция  $\psi$  принимает как действительные, так и комплексные значения, поэтому её можно записать в виде  $\psi = Ae^{\frac{i}{\hbar}S}$ , где  $A$ ,  $S$  – действительнзначные функции. Домножим уравнение Шредингера на  $e^{\frac{i}{\hbar}S}$ :

$$\begin{aligned} \left( i\hbar \frac{\partial A}{\partial t} - A \frac{\partial S}{\partial t} \right) e^{\frac{i}{\hbar}S} &= VAe^{\frac{i}{\hbar}S} - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \left( Ae^{\frac{i}{\hbar}S} \right), \text{ поскольку } H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V. \\ \Delta \left( Ae^{\frac{i}{\hbar}S} \right) &= \nabla \left( \nabla \left( Ae^{\frac{i}{\hbar}S} \right) \right) = \\ &= \nabla \left( \left( \nabla A + \frac{i}{\hbar} A \cdot \nabla S \right) \cdot e^{\frac{i}{\hbar}S} \right) = \left( \Delta A + 2 \frac{i}{\hbar} \nabla A \cdot \nabla S + \frac{i}{\hbar} A \Delta S - \frac{1}{\hbar^2} A (\nabla S)^2 \right) e^{\frac{i}{\hbar}S} \Rightarrow \\ &\Rightarrow i\hbar \frac{\partial A}{\partial t} - A \frac{\partial S}{\partial t} = VA - \frac{\hbar^2}{2m} \left( \Delta A + \frac{2i}{\hbar} \nabla A \cdot \nabla S + \frac{i}{\hbar} A \cdot \Delta S - \frac{1}{\hbar^2} A (\nabla S)^2 \right). \end{aligned}$$

Приравнивая действительные части и деля на  $A$ , получим

$$-\frac{\partial S}{\partial t} = V + \frac{1}{2m} (\nabla S)^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\Delta A}{A}.$$

Квантовые явления наблюдаются в том случае, когда величина действия сравнима с  $\hbar$ , то есть для перехода к классической механике необходимо перейти к формальному пределу при  $\hbar \rightarrow 0$ . При этом

$$-\frac{\partial S}{\partial t} = V + \frac{1}{2m} \cdot (\nabla S)^2$$

– уравнение Гамильтона-Якоби ( $\nabla S = \mathbf{p}$ ).

Приравняем мнимые части:

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{1}{m} (\nabla A)(\nabla S) + \frac{1}{2m} A \Delta S = 0.$$

Заметим, что

$$2A \frac{\partial A}{\partial t} = \frac{\partial A^2}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} (\psi^* \psi) = \frac{\partial \rho}{\partial t}, \text{ а } 2A \frac{\partial A}{\partial t} = -\frac{2}{m} (\nabla A)(\nabla S)A - \frac{1}{m} A^2 \Delta S = -\frac{1}{m} \nabla(A^2 \nabla S),$$

поскольку  $\nabla(A^2 \nabla S) = 2A(\nabla A)(\nabla S) + A^2 \Delta S$ .

Таким образом,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \nabla \left( -\frac{A^2 \nabla S}{m} \right).$$

В классической механике  $\nabla S = \mathbf{p}$ ,  $\frac{\nabla S}{m} = \mathbf{v} \Rightarrow \frac{A^2 \nabla S}{m} = \rho \mathbf{v} = \mathbf{j}$  – поток вероятности. Отсюда  $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \mathbf{j} = 0$  – в классическом приближении уравнение непрерывности также выполняется, что оправдывает введение плотности этого потока в 2.3.

Преобразуем уравнение Гамильтона-Якоби

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m}(\nabla S)^2 = -V \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{mv^2}{2} = -V \Rightarrow \left( \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla \right) m\mathbf{v} = -\nabla V,$$

поскольку  $\nabla \frac{mv^2}{2} = \frac{m}{2} \nabla(\mathbf{v}, \mathbf{v}) = m\mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v}$ .

Заметим, что

$$\begin{aligned} \frac{dv_x}{dt} &= \frac{\partial v_x}{\partial t} + \frac{\partial v_x}{\partial \mathbf{r}} \cdot \dot{\mathbf{r}} = \frac{\partial v_x}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla v_x, & \frac{dv_y}{dt} &= \frac{\partial v_y}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla v_y, & \frac{dv_z}{dt} &= \frac{\partial v_z}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla v_z \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v}(\mathbf{i} \nabla v_x + \mathbf{j} \nabla v_y + \mathbf{k} \nabla v_z) = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v}. \end{aligned}$$

Таким образом,  $m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla V = \mathbf{F}$  – второй закон Ньютона, который оказался прямым следствием уравнения Шредингера.

Проделанные преобразования позволяют прийти к выводу: классическая механика является частным случаем квантовой; при этом, исходя из классических представлений, для рассмотрения квантовых явлений следует заменять частицу на непрерывный поток частиц с плотностью  $|\psi|^2$ .

## 2.7. Теория представлений.

Пусть  $G$  – произвольный эрмитов оператор. Набор линейно независимых функций  $\varphi_n$  – собственных функций оператора  $G$  задаёт базис функционального пространства. Разложение произвольной функции  $\psi = \sum_n C_n \varphi_n$  называется *g-представлением*  $\psi$ . В 2.1-2.6 использовались два представления – координатное и импульсное; между тем, часто используются и многие другие представления, одно из которых будет введено несколько ниже. Для начала же необходимо проследить взаимосвязь между различными представлениями.

**Постулат:** если волновые функции  $\psi$  и  $\psi'$  описывают одно и то же состояние системы, то они связаны линейным преобразованием  $\psi' = S \psi$  ( $S$  – линейный оператор), а их квадраты одинаковы по абсолютному значению  $(\psi, \psi) = (\psi', \psi')$  (заметим, что в скалярных произведениях интегрирование проводится по разным пространствам).

$(\psi', \psi') = (S \psi, S \psi) = (\psi, S^+ S \psi) = (\psi, \psi) \Rightarrow S^+ S = 1$ , то есть оператор  $S$ , связывающий различные представления унитарен. Получим также соотношение для операторов, записанных в различных представлениях: пусть  $\psi_2 = A \psi_1$ ,  $\psi'_2 = A' \psi'_1 \Rightarrow S \psi_2 = A' S \psi_2 \Rightarrow \psi_2 = S^+ A' S \psi_1 = A \psi_1 \Rightarrow A' = S A S^+$  – операторы связаны преобразованием унитарного подобия. В частности, для  $C = AB$ ,  $C' = A' B'$   $C' = S A S^+ S B S^+ = S A B S^+ = S C S^+$ , то есть коммутационные соотношения сохраняются во всех представлениях. Наконец,  $\overline{F'} = (\psi', F' \psi') = (S \psi, S F S^+ (S \psi)) = (\psi, S^+ S F \psi) = (\psi, F \psi) = \overline{F}$  – среднее значение физической величины также не зависит от выбора представления.

**Представление Шредингера.** В этом представлении временная зависимость существует только у волновых функций, тогда как все операторы явно от времени не зависят. В представлении Шредингера выполняется уравнение Шредингера, то есть, в частности, координатное представление является представлением Шредингера.



Пусть задана волновая функция в начальный момент времени  $\psi(x, t_0)$ , а  $H \neq H(t)$ ; тогда  $\psi(x, t) = U \psi(x, t_0)$ , где  $U$  – оператор эволюции. Введём

$$U(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)} = \sum_k \frac{1}{k!} \cdot \left( -\frac{1}{\hbar} H(t-t_0) \right)^k$$

и покажем, что такой оператор действительно является оператором эволюции. Очевидно,  $U(t_0, t_0) = 1$ ,  $U^+ U = 1$ ; продифференцируем  $U$  по времени:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} H U \Rightarrow i\hbar \frac{\partial U}{\partial t} (\psi(x, t_0)) = H U (\psi(x, t_0)) \Rightarrow i\hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} (U \psi(x, t_0)) = H (U \psi(x, t_0))$$

– уравнение Шредингера для функции  $U \psi(x, t_0)$ , которая, очевидно, и является волновой функцией системы в произвольный момент времени  $t$  ( $\psi(x, t)$ ).

**Представление Гейзенберга:** по аналогии с представлением Шредингера построим представление, в котором явно от времени зависят не волновые функции, а операторы). Выберем  $S = U^+ = e^{\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)}$ , тогда  $\psi_G(x, t_0) = S \psi_S(x, t)$ ; для операторов

$$\begin{aligned} F_G = S F_S S^+ &\Rightarrow \frac{\partial F_G}{\partial t} = \dot{S} F_S S^+ + S F_S \dot{S}^+ = \dot{S} S^+ S F_S S^+ + S F_S S^+ \dot{S} = \\ &= \frac{i}{\hbar} (H F_G - F_G H) = \frac{i}{\hbar} [H, F_G], \end{aligned}$$

поскольку  $F_S \neq F_S(t)$ ,  $\dot{S} = -\frac{i}{\hbar} H S$ . Таким образом, получено уравнение на  $F_G$ , которое вместе с начальным условием  $F_G(t_0) = F_S$  (в начальный момент времени операторы в представлениях Гейзенберга и Шредингера совпадают) задаёт *уравнение движение Гейзенберга*

$$\begin{cases} \frac{\partial F_G}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} [H, F_G] \\ F_G(t_0) = F_S. \end{cases}$$

**Замечание:** в данном случае под оператором  $H$  понимается гамильтониан, записанный в представлении Шредингера, то есть  $H = H_S$ .  $[H, H_S] = 0$ , поэтому (коммутационные соотношения сохраняются)  $[H, H_G] = 0 \Rightarrow \frac{dH_G}{dt} = 0 \Rightarrow H_G \neq H_G(t) \Rightarrow H_G = H_S = H$ .

**Пример:** рассмотрим движение частицы в потенциальном поле с помощью представления Гейзенберга;  $H = \frac{\hat{p}_G^2}{2m} + V(\hat{x}_G)$ . Уравнения Гейзенберга для операторов  $\hat{p}_G$  и  $\hat{x}_G$  имеют вид:

$$\begin{cases} \frac{\partial \hat{p}_G}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} [H, \hat{p}_G] \\ \frac{\partial \hat{x}_G}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} [H, \hat{x}_G] \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \frac{\partial \hat{p}_G}{\partial t} = -\frac{\partial V}{\partial x}(\hat{x}_G) \\ \frac{\partial \hat{x}_G}{\partial t} = \frac{1}{m} \hat{p}_G, \end{cases}$$

поскольку  $[H, \hat{p}_G] = [V(\hat{x}_G), \hat{p}_G] = [V(\hat{x}_S), \hat{p}_S] = [V(x), -i\hbar \frac{d}{dx}] = i\hbar \frac{\partial V}{\partial x}(\hat{x}_G)$ ;

$$[H, \hat{x}_G] = \frac{1}{2m} [\hat{p}_G^2, \hat{x}_G] = -\frac{1}{2m} ([\hat{x}_G, \hat{p}_G] \hat{p}_G + \hat{p}_G [\hat{x}_G, \hat{p}_G]) = -\frac{i\hbar}{m} \hat{p}_G.$$

(при вычислении коммутаторов использована независимость коммутационных соотношений от выбора представления).

Получим полное решение задачи для двух конкретных случаев – свободной частицы

и гармонического осциллятора. Для свободной частицы  $\frac{\partial V}{\partial x} = 0$ , поэтому

$$\hat{p}_G = \text{const} = \hat{p}_S; \quad \hat{x}_G = \frac{\hat{p}_S}{m}t + \hat{x}_S.$$

Для гармонического осциллятора  $V(x) = \frac{m\omega^2 x^2}{2}$ ,

$$\begin{cases} \frac{\partial \hat{p}_G}{\partial t} = -m\omega^2 \hat{x}_G \\ \frac{\partial \hat{x}_G}{\partial t} = \frac{1}{m} \hat{p}_G \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \frac{\partial^2 \hat{x}_G}{\partial t^2} + \omega^2 \hat{x}_G = 0 \\ \frac{\partial \hat{p}_G}{\partial t} = m \frac{\partial^2 \hat{x}_G}{\partial t^2} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \hat{x}_G = \hat{x}_S \cos \omega t + \frac{\hat{p}_S}{m\omega} \sin \omega t \\ \hat{p}_G = \hat{p}_S \cos \omega t - m\omega \hat{x}_S \sin \omega t. \end{cases}$$

### 3. Приближённые методы в квантовой механике.

#### 3.1. Квазиклассическое приближение.

Продолжим работу с представлением  $\psi$ , введённым в 2.5:  $\psi = Ae^{\frac{i}{\hbar}S}$ ; пусть  $A = e^T$ , тогда  $\psi = e^{\frac{i}{\hbar}S+T} = e^{\frac{i}{\hbar}W}$ . Подставим  $\psi$  в уравнение Шредингера

$$\psi' = \frac{i}{\hbar}W' \cdot e^{\frac{i}{\hbar}W}, \quad \psi'' = e^{\frac{i}{\hbar}W} \left( \frac{i}{\hbar}W'' - \frac{1}{\hbar^2}(W')^2 \right), \quad \text{поэтому}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{i}{\hbar}W'' + \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{1}{\hbar^2}(W')^2 + (V - E) = 0 \Rightarrow \frac{i\hbar}{2m}W'' - \frac{1}{2m}(W')^2 + (E - V) = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow i\hbar W'' - (W')^2 + 2m(E - V) = 0. \quad \text{Разложим } W \text{ в ряд Тейлора по } \frac{\hbar}{i}:$$

$$W = W_0 + W_1 \frac{\hbar}{i} + W_2 \left( \frac{\hbar}{i} \right)^2 + \dots$$

В нулевом приближении  $W = W_0$ , пренебрегаем в уравнении Шредингера членом, содержащим  $\hbar$ ; тогда

$$\frac{1}{2m}(W_0')^2 = E - V \Rightarrow W_0 = \pm \int \sqrt{2m(E - V(x))} dx;$$

в классической механике  $\sqrt{2m(E - V)} = p$  является импульсом частицы, поэтому  $W_0 = \pm \int p dx + C_0$ . Условием допустимости сделанного приближения является малость члена, содержащего  $\hbar$ , то есть

$$\hbar \left| \frac{W_0''}{(W_0')^2} \right| \ll 1 \Rightarrow \left| \frac{d}{dx} \left( \frac{\hbar}{W_0'} \right) \right| \ll 1 \Rightarrow \frac{1}{2\pi} \left| \frac{d\lambda}{dx} \right| \ll 1,$$

где  $\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p}$  – дебройлевская длина волны частицы. Итак, длина волны частицы должна мало изменяться на расстояниях порядка её самой. Также, используя соотношение

$$\frac{dp}{dx} = \frac{d}{dx} \sqrt{2m(E - V)} = -\frac{m}{p} \frac{dV}{dx},$$

можно записать

$$\frac{1}{2\pi} \left| \frac{d\lambda}{dx} \right| = \frac{\hbar}{p^2} \left| \frac{dp}{dx} \right| = \frac{m\hbar}{p^3} \left| \frac{dV}{dx} \right| \ll 1$$

– это означает, что приближение применимо в тех случаях, когда импульс частицы велик, а потенциал изменяется достаточно плавно.

В первом приближении  $W = W_0 + \frac{\hbar}{i}W_1$ ;  $W' = W_0' + \frac{\hbar}{i}W_1'$ ,  $W'' = W_0'' + \frac{\hbar}{i}W_1''$ ; подставляя в уравнение Шредингера и пренебрегая членами порядка  $\hbar^2$ , получим  $i\hbar W_0'' - (W_0')^2 - \frac{2\hbar}{i}W_0'W_1' + 2m(E - V) = 0$ . Но  $2m(E - V) = (W_0')^2$ , поэтому

$$W_0'' + 2W_0'W_1' = 0 \Rightarrow W_1' = -\frac{W_0''}{2W_0'} = -\frac{p'}{2p} \Rightarrow W_1 = -\frac{1}{2} \ln |p| + C_1.$$

Таким образом,

$$\psi \approx e^{\frac{i}{\hbar}W_0+W_1} = \frac{1}{\sqrt{|p|}} \left( C_1 e^{\frac{i}{\hbar} \int p dx} + C_2 e^{-\frac{i}{\hbar} \int p dx} \right).$$

Подобный подход к решению задач квантовой механики называется *квазиклассическим приближением*, *методом фазовых интегралов* или *приближением Вентцеля-Крамерса-Бриллюэна (ВКБ)*.

### 3.2. Стационарная теория возмущений.

Пусть гамильтониан системы представим в виде  $H = H_0 + H'$ , причём влияние  $H'$  достаточно мало, а решение задачи  $H_0 \psi^{(0)} = E^{(0)} \psi^{(0)}$  известно. Для удобства запишем  $H = H_0 + \lambda V$ ,  $\lambda \ll 1$ . Будем искать  $k$ -ое состояние, то есть решение задачи  $H \psi_k = E_k \psi_k$ , где  $E_k = E_k(\lambda)$ ,  $\psi_k = \psi_k(\mathbf{r}_i, \lambda)$ . Разложим  $\psi_k$  и  $E_k$  в степенной ряд по  $\lambda$ :

$$\psi_k = \psi_k^{(0)} + \lambda \psi_k^{(1)} + \lambda^2 \psi_k^{(2)} + \dots, \quad E_k = E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots$$

Функции  $\psi_1^{(0)}, \dots, \psi_n^{(0)}$  образуют полную ортонормированную систему, поэтому  $\forall i \geq 0$   $\psi_k^{(i)} = \sum_n C_n \psi_n^{(0)}$ ; при  $i = 0$   $C_n = \delta_{kn}$ .

Начнём с рассмотрения случая невырожденного спектра; подставим разложения для  $\psi_k$ ,  $E_k$  в уравнение Шредингера:  $H \psi_k = E_k \psi_k \Rightarrow$

$$\Rightarrow (H_0 + \lambda V)(\psi_k^{(0)} + \lambda \psi_k^{(1)} + \lambda^2 \psi_k^{(2)} + \dots) = (E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots)(\psi_k^{(0)} + \lambda \psi_k^{(1)} + \lambda^2 \psi_k^{(2)} + \dots).$$

Приравняем члены при одинаковых степенях  $\lambda$ , тогда

$$\begin{aligned} (H_0 - E_k^{(0)})\psi_k^{(0)} &= 0, \quad (H_0 - E_k^{(0)})\psi_k^{(1)} + (V - E_k^{(1)})\psi_k^{(0)} = 0, \\ (H_0 - E_k^{(0)})\psi_k^{(2)} + (V - E_k^{(1)})\psi_k^{(1)} - E_k^{(2)}\psi_k^{(0)} &= 0, \quad \dots \\ (H_0 - E_k^{(0)})\psi_k^{(s)} + (V - E_k^{(1)})\psi_k^{(s-1)} - E_k^{(2)}\psi_k^{(s-2)} - \dots - E_k^{(s)}\psi_k^{(0)} &= 0. \end{aligned}$$

Домножим второе уравнение скалярно на  $\psi_k^{(0)}$  слева:

$$\begin{aligned} (\psi_k^{(0)}, (H_0 - E_k^{(0)})\psi_k^{(1)}) + (\psi_k^{(0)}, (V - E_k^{(1)})\psi_k^{(0)}) &= 0 \Rightarrow \\ \Rightarrow (H_0 \psi_k^{(0)}, \psi_k^{(1)}) - E_k^{(0)}(\psi_k^{(0)}, \psi_k^{(1)}) + (\psi_k^{(0)}, V \psi_k^{(0)}) - E_k^{(1)} &= 0 \Rightarrow (H_0 \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \psi_k^{(0)}) \\ \Rightarrow (\psi_k^{(0)}, V \psi_k^{(0)}) - E_k^{(1)} = 0 \Rightarrow (\psi_k^{(0)}, V \psi_k^{(0)}) &= E_k^{(1)}. \end{aligned}$$

Аналогично  $E_k^{(2)} = (\psi_k^{(0)}, V \psi_k^{(1)})$ ,  $\dots$   $E_k^{(s)} = (\psi_k^{(0)}, V \psi_k^{(s-1)})$ .

Теперь домножим это же уравнение на  $\psi_m^{(0)}$  ( $m \neq k$ ):

$$\begin{aligned} (\psi_m^{(0)}, (H_0 - E_k^{(0)})\psi_k^{(1)}) + (\psi_m^{(0)}, (V - E_k^{(1)})\psi_k^{(0)}) &= 0 \Rightarrow \\ \Rightarrow E_m^{(0)}(\psi_m^{(0)}, \psi_k^{(1)}) - E_k^{(0)}(\psi_m^{(0)}, \psi_k^{(1)}) + (\psi_m^{(0)}, V \psi_k^{(0)}) &= 0 \Rightarrow \\ \Rightarrow \left( \psi_k^{(1)} = \sum_{n \neq k} C_n \psi_n^{(0)} \Rightarrow (\psi_m^{(0)}, \psi_k^{(1)}) = \sum_{n \neq k} C_n (\psi_m^{(0)}, \psi_n^{(0)}) = \sum_{n \neq k} C_n \delta_{mn} = C_n \right) \Rightarrow \\ \Rightarrow C_m = -\frac{(\psi_m^{(0)}, V \psi_k^{(0)})}{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}} \Rightarrow \psi_k^{(1)} = -\sum_{m \neq k} \frac{(\psi_m^{(0)}, V \psi_k^{(0)})}{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}} \cdot \psi_m^{(0)}, \quad E_k^{(2)} = -\sum_{m \neq k} \frac{|(\psi_m^{(0)}, V \psi_k^{(0)})|^2}{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}}. \end{aligned}$$

(при суммировании опущен член  $C_k$ , который должен быть равен нулю согласно условию нормировки  $\psi_k = \psi_k^{(0)} + \lambda \psi_k^{(1)}$  в первом приближении по  $\lambda$ :

$$1 = (\psi_k, \psi_k) = (\psi_k^{(0)}, \psi_k^{(0)}) + \lambda \left( (\psi_k^{(0)}, \psi_k^{(1)}) + (\psi_k^{(1)}, \psi_k^{(0)}) \right) = 1 + \lambda \left( (\psi_k^{(0)}, \psi_k^{(1)}) + (\psi_k^{(1)}, \psi_k^{(0)}) \right) \Rightarrow$$

$\Rightarrow C_k = (\psi_k^{(1)}, \psi_k^{(1)}) = 0$ ). Таким способом можно найти волновую функцию и энергию любого состояния. Условием подобного приближения будет, очевидно, сходимость рядов для энергии, то есть

$$|(\psi_m^{(0)}, V \psi_k^{(0)})|^2 \ll |E_m^{(0)} - E_k^{(0)}|.$$

**Пример (атом гелия):**  $H = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{r_{12}}$ , где  $\hat{h}_1, \hat{h}_2$  – одноэлектронные гамильтонианы;  $e = 1$  – работаем в атомной системе единиц. Обозначая  $H_0 = \hat{h}_1 + \hat{h}_2$ ,  $V = \frac{1}{r_{12}}$ , приходим к задаче теории возмущений. В решении задачи для  $H_0$  переменные разделяются, то есть  $\psi_0^{(0)} = f_0 \varphi_0$  (будем искать только энергию основного состояния, поэтому нас не интересует  $\psi_0^{(i)} (i > 0)$ ). Используя формулу, полученную для атома водорода (см. 2.5), находим  $E = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\mu e^4 Z^2}{\hbar^2} = -2$ .  $f_0, \varphi_0 \approx e^{-\sqrt{-2E}r_i} = e^{-2r_i}, i = \overline{1,2} \Rightarrow \psi_0^{(0)} = e^{-2(r_1+r_2)}$ . Записывая  $\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$  через сферические функции, можно проинтегрировать

$$E_0^{(1)} = \left( \psi_0^{(0)}, \frac{1}{r_{12}} \psi_0^{(0)} \right) = \frac{5}{4}. E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = 2E + E_0^{(1)} = -2.75$$

( $E_0^{(0)} = 2E$ , поскольку в атоме гелия два электрона). Экспериментальное значение  $E_0 = -2.9037$ .

Теперь рассмотрим случай вырожденного спектра, то есть решение задачи для вырожденного состояния  $E_k^{(0)}$ , которому соответствует система ортонормированных волновые функций  $\varphi_1, \dots, \varphi_r$ . К этому случаю применимы все полученные ранее результаты, однако необходимо иметь в виду, что теперь функции  $\psi_k^{(0)}$  не обязательно являются полным набором решений невозмущённой задачи. Обычно получается так, что возмущение частично или полностью снимает вырождение, поэтому в качестве нулевого приближения приходится использовать совсем другие функции  $\psi_k^{(0)}$ ; рассмотрим способ нахождения таких функций: как было получено ранее,  $(H_0 - E_k^{(0)})\psi_k^{(1)} + (V - E_k^{(1)})\psi_k^{(0)} = 0$ . Состояние с  $E_k^{(0)}$  вырождено, поэтому  $\psi_k^{(0)} = \sum_m C_m \varphi_m$ . Домножим полученное равенство скалярно на  $\varphi_1$  слева:

$$\begin{aligned} (\varphi_1, (H_0 - E_k^{(0)})\psi_k^{(1)}) + \left( \varphi_1, (V - E_k^{(1)}) \cdot \sum_m C_m \varphi_m \right) &= 0 \Rightarrow \left( H_0 \varphi_j = E_k^{(0)} \varphi_k \quad \forall j = \overline{1, r} \right) \\ \Rightarrow (E_k^{(0)} \varphi_1, \psi_k^{(1)}) - (\varphi_1, E_k^{(0)} \psi_k^{(1)}) + \left( \varphi_1, (V - E_k^{(1)}) \cdot \sum_m C_m \varphi_m \right) &= 0. \end{aligned}$$

Проводя аналогичные операции со всеми  $\varphi_i$ , получим систему  $r$  линейных уравнений на  $C_r$ :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left( \varphi_1, (V - E_k^{(1)}) \cdot \sum_m C_m \varphi_m \right) = 0 \\ \left( \varphi_2, (V - E_k^{(1)}) \cdot \sum_m C_m \varphi_m \right) = 0 \\ \vdots \\ \left( \varphi_r, (V - E_k^{(1)}) \cdot \sum_m C_m \varphi_m \right) = 0 \end{array} \right. \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \sum_m (\varphi_1, V \varphi_m) C_m = C_1 E_k^{(1)} \\ \sum_m (\varphi_2, V \varphi_m) C_m = C_2 E_k^{(1)} \\ \vdots \\ \sum_m (\varphi_r, V \varphi_m) C_m = C_r E_k^{(1)} \end{array} \right.$$

Пусть  $V_{ij} = (\varphi_i, V \varphi_j)$ , тогда система уравнений запишется в виде  $V \mathbf{c} = E_k^{(1)} \mathbf{c}$ , где  $V$  – матрица вырождения. Решая задачу на собственные значения  $V$ , находим  $E_k^{(1)}, \mathbf{c}$  и  $\psi_k^{(0)}$ .

**Пример (атом водорода в электрическом поле):** пусть электрическое поле однородно и направлено вдоль оси  $z$ :  $\varepsilon = (0, 0, \varepsilon)$ . В этом случае  $V = \varepsilon z$ ,  $H = H_0 + \lambda \varepsilon z$ .

Найдём энергию состояния с  $n = 2$  (четырёхкратно вырожденного); в невозмущённом случае (с точностью до констант):

$n, l, m$	$\psi$
$n = 2, l = 0, m = 0$	$R_{20}Y_{00} = \left(1 - \frac{r}{2}\right) e^{-\frac{r}{2}}$
$n = 2, l = 1, m = 1$	$R_{21}Y_{11} = re^{-\frac{r}{2}} \sin \theta e^{i\varphi}$
$n = 2, l = 1, m = 0$	$R_{21}Y_{10} = re^{-\frac{r}{2}} \cos \theta$
$n = 2, l = 1, m = -1$	$R_{21}Y_{1-1} = re^{-\frac{r}{2}} \sin \theta e^{-i\varphi}$

Переходя к декартовым координатам, можно записать  $R_{21}Y_{10} = ze^{-\frac{r}{2}}$  –  $p_z$ -орбиталь,  $\frac{1}{2}(R_{21}Y_{11} + R_{21}Y_{1-1}) = xe^{-\frac{r}{2}}$  –  $p_x$ -орбиталь,  $\frac{1}{2}(R_{21}Y_{11} - R_{21}Y_{1-1}) = iye^{-\frac{r}{2}}$  –  $p_y$ -орбиталь. Очевидно, четыре полученные волновые функции попарно ортогональны. Находя элементы матрицы вырождения, заметим, что скалярные произведения  $(\varphi_i, z\varphi_j)$  отличны от нуля только в двух случаях  $(2s, z \cdot p_z) = (p_z, z \cdot 2s) = a$  (в остальных случаях по  $\mathbb{R}$  интегрируется нечётная функция, поэтому интегралы равны нулю), то есть

$$\mathbb{V} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & a \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ a & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Собственные значения  $E_1^{(1)} = x$  определяются уравнением  $(\mathbb{E} - x\mathbb{E}) \det(\mathbb{V} - x\mathbb{E}) = 0 \Rightarrow x^2(x^2 - a^2) = 0 \Rightarrow x = 0, x = \pm a$  – система обладает тремя уровнями энергии. Уровни с  $E_1^{(1)} = \pm a$  являются линейной комбинацией  $2s$ - и  $p_z$ -орбиталей, а уровни с  $E_1^{(1)} = 0$  –  $p_x$ - и  $p_y$ -орбиталями. Такое расщепление энергетических уровней под действием внешнего поля называется *линейным эффектом Штарка*.

### 3.3. Нестационарная теория возмущений.

Пусть гамильтониан системы представим в виде  $H = H_0 + \lambda H'$ , причём  $H_0$  не зависит от времени явно. При отсутствии возмущения известно решение нестационарного уравнения Шредингера  $\psi(x, t) = \sum_m C_m \psi_m(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t}$ , где  $\psi_m(x)$  – собственные функции, а  $E_m$  – собственные значения  $H_0$ .  $|C_m|^2$  – вероятность того, что энергия системы принимает значение  $E_m$ . Запишем решение при наличии возмущения в виде разложения в ряд Фурье по  $\psi_m$ , полагая коэффициенты  $C_m$  зависящими от времени:

$$\psi = \sum_m C_m(t) \cdot \psi_m e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t} \Rightarrow \frac{\partial \psi}{\partial t} = \sum_m \left( \dot{C}_m - \frac{i}{\hbar} E_m C_m \right) \psi_m e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t}.$$

Подставляя эти выражения в нестационарное уравнение Шредингера, получим:

$$\begin{aligned} i\hbar \cdot \sum_m \left( \dot{C}_m - \frac{i}{\hbar} C_m E_m \right) \psi_m e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t} &= \sum_m (C_m E_m + \lambda C_m H') \psi_m e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t} \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow i\hbar \sum_m \dot{C}_m \psi_m e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t} &= \lambda \sum_m C_m H' \psi_m e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t} \end{aligned}$$

(здесь считается, что оператор  $H'$  мультипликативен по  $t$  – более общий случай не рассматриваем). Домножим равенство скалярно слева на  $\psi_n$  ( $n \neq m$ ,  $(\psi_n, \psi_m) = \delta_{nm}$ ), тогда

$$i\hbar \dot{C}_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} = \lambda \sum_m C_m (\psi_n, H' \psi_m) e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow i\hbar \dot{C}_n = \lambda \sum_m C_m \cdot \mathbb{H}'_{nm} e^{i\omega_{nm} t}, \quad \mathbb{H}'_{nm} = (\psi_n, H' \psi_m), \quad \omega_{nm} = \frac{E_n - E_m}{\hbar}.$$

Разложим  $C_n$  в степенной ряд по  $\lambda$ :  $C_n = C_n^{(0)} + \lambda C_n^{(1)} + \lambda^2 C_n^{(2)} + \dots$ , причём  $C_n^{(0)} \neq C_n^{(0)}(t)$ ,  $C_n^{(i)} = C_n^{(i)}(t) \forall i > 0$ . Подставляя разложения в нестационарное уравнение Шредингера, получим

$$i\hbar(\lambda \dot{C}_n^{(1)} + \lambda^2 \dot{C}_n^{(2)} + \dots) = \sum_m (\lambda C_m^{(0)} + \lambda^2 C_m^{(1)}) \cdot \mathbb{H}'_{nm} e^{i\omega_{nm} t}.$$

Приравняем члены при одинаковых степенях  $\lambda$ , тогда  $i\hbar \cdot \dot{C}_n^{(1)} = \sum_m C_m^{(0)} \mathbb{H}'_{nm} e^{i\omega_{nm} t}$ . Коэффициенты  $C_m^{(0)}$  определяются начальными условиями. Зададим начальные условия при  $t = 0$  в виде  $C_m^{(0)} = \delta_{km}$  (это означает, что при  $t = 0$  система находится в  $k$ -ом стационарном состоянии). Очевидно, в этом случае

$$i\hbar \cdot \dot{C}_n^{(1)}(t) = \mathbb{H}'_{nk} e^{i\omega_{nk} t} \Rightarrow C_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \cdot \int_0^t \mathbb{H}'_{nk}(\tau) e^{i\omega_{nk}\tau} d\tau, \quad |C_n^{(1)}|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \cdot \left| \int_0^t \mathbb{H}'_{nk}(\tau) e^{i\omega_{nk}\tau} d\tau \right|^2.$$

– вероятность того, что возмущённая система находится на  $n$ -м энергетическом уровне.

**Пример** (случай гармонического возмущения): пусть система находится во внешнем поле (например, электрическом), так что вклад этого поля в гамильтониан составляет  $H' = F e^{-i\omega t} + G e^{i\omega t}$ ;  $H'$  также эрмитов, поэтому  $F^+ e^{i\omega t} + G^+ e^{-i\omega t} = F e^{-i\omega t} + G e^{i\omega t} \Rightarrow F = G^+$ ;

$$\mathbb{H}'_{nk} = F_{nk} e^{-i\omega t} + G_{nk} e^{i\omega t} \Rightarrow |C_n^{(1)}|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \cdot \left| \int_0^t (G_{nk} e^{i(\omega_{nk} + \omega)t} + F_{nk} e^{i(\omega_{nk} - \omega)t}) dt \right|^2 =$$

$$= \frac{1}{\hbar^2} \cdot \left| -\frac{iG_{nk}}{\omega_{nk} + \omega} e^{i(\omega_{nk} + \omega)t} - \frac{iF_{nk}}{\omega_{nk} - \omega} e^{i(\omega_{nk} - \omega)t} + \frac{iG_{nk}}{\omega_{nk} + \omega} + \frac{iF_{nk}}{\omega_{nk} - \omega} \right|^2.$$

Тем не менее, подобное значение вероятности нахождения на  $n$ -м энергетическом уровне лишено физического смысла при  $\omega_{nk} - \omega = \varepsilon \rightarrow 0$ : знаменатель дробей мал, что придаёт им достаточно большие (и абсурдные для волновых функций, нормированных на единицу) значения. Очевидно, что схожая ситуация наблюдается при рассмотрении близлежащих уровней в стационарной теории возмущений (знаменатели некоторых членов ряда для энергии бесконечно возрастают).

Для решения такой задачи будем рассматривать только два близлежащих уровня ( $n$ -й и  $k$ -й), пренебрегая остальными, которые, очевидно, не испытывают резонанс. Это означает, что уравнения  $i\hbar \dot{C}_n = \sum_m C_m \cdot \mathbb{H}'_{nm} e^{i\omega_{nm} t}$  дадут систему двух дифференциальных уравнений ( $\mathbb{H}'_{nk} \approx F_{nk} e^{-i\omega t}$ ,  $\mathbb{H}'_{kn} \approx F_{nk}^* e^{i\omega t}$ ,  $\omega_{nk} = -\omega_{kn}$ ):

$$\begin{cases} i\hbar \dot{C}_k = F_{nk} e^{i\varepsilon t} \cdot C_n \\ i\hbar \dot{C}_n = F_{nk}^* e^{-i\varepsilon t} \cdot C_k. \end{cases}$$

Введём  $b = C_n e^{i\varepsilon t} \Rightarrow C_n = b e^{-i\varepsilon t}$ ; тогда из первого уравнения следует, что  $i\hbar \dot{C}_k = F_{nk} b$ . Согласно второму уравнению,  $i\hbar(-i\varepsilon b + \dot{b}) = F_{nk}^* C_k \Rightarrow \varepsilon \hbar \dot{b} + i\hbar b = F_{nk}^* \dot{C}_k$ ; подставляя выражение  $\dot{C}_k$  через  $\dot{b}$ , приходим к дифференциальному уравнению второго порядка  $\ddot{b} - i\varepsilon \dot{b} + \frac{|F_{nk}|^2}{\hbar^2} b = 0$ . Корнями характеристического уравнения являются

$$\lambda = \frac{i}{2}(\varepsilon \pm 2\Omega), \quad \Omega = \sqrt{\frac{\varepsilon^2}{4} + \frac{|F_{nk}|^2}{\hbar^2}},$$

поэтому  $b = e^{i\frac{\varepsilon}{2}t}(Ae^{i\Omega t} + Be^{-i\Omega t})$ ,  $C_n = e^{-i\frac{\varepsilon}{2}t}(Ae^{i\Omega t} + Be^{-i\Omega t})$ . Если при  $t = 0$  система находилась на  $k$ -ом энергетическом уровне, то  $C_n(0) = A + B = 0 \Rightarrow A = -B \Rightarrow C_n = 2iAe^{i\frac{\varepsilon}{2}t} \sin \Omega t \Rightarrow |C_n|^2 = 4|A|^2 \sin^2 \Omega t = 2|A|^2(1 - \cos 2\Omega t)$  – состояния меняются с частотой  $2\Omega$ . Решение для резонансного случая может быть найдено с помощью предельного перехода при  $\varepsilon \rightarrow 0$ : это означает, что в резонансном случае система также попеременно находится в обоих состояниях, причём частота их смены  $\Omega = \frac{|F_{kn}|}{\hbar}$ .

### 3.4. Вариационные методы.

**Вариационный принцип:**  $\forall \psi (\psi, \mathbb{H} \psi) \geq E_0$ , где  $E_0$  – энергия основного состояния.

$\Delta$  Пусть  $\psi_n$  – ортонормированная система решений уравнения Шредингера  $\mathbb{H} \psi_n = E_n \psi_n$ , причём функции  $\psi_n$  соответствует энергия  $E_n$ . Тогда  $\psi = \sum_n C_n \psi_n$ ,  $(\psi, \mathbb{H} \psi) = \sum_n |C_n|^2 E_n \geq E_0 \cdot \sum_n |C_n|^2 = E_0$ , поскольку  $E_n \geq E_0$ , а  $C_n$  являются коэффициентами Фурье разложения  $\psi$  по  $\psi_n$ , то есть для них выполняется равенство Парсеваля  $\sum_n |C_n|^2 = 1$ . ■

**Вариационная теорема:** минимумы энергии достигаются на собственных функциях гамильтониана.

$\Delta$  Рассмотрим функционал энергии  $\varepsilon(\psi) = \frac{(\psi, \mathbb{H} \psi)}{(\psi, \psi)} \Rightarrow \varepsilon \cdot (\psi, \psi) = (\psi, \mathbb{H} \psi)$ . Условием минимума является  $\delta \varepsilon = 0$  (то есть равенство нулю первой вариации энергии); соответственно,  $\delta \varepsilon \cdot (\psi, \psi) + \varepsilon \cdot \delta(\psi, \psi) = \delta(\psi, \mathbb{H} \psi)$ . Обозначим  $\varepsilon_{min}$  через  $E$ , тогда  $E(\delta\psi, \psi) + E(\psi, \delta\psi) = (\delta\psi, \mathbb{H} \psi) + (\psi, \mathbb{H}(\delta\psi)) \Rightarrow (\delta\psi, (\mathbb{H} - E)\psi) + (\psi, (\mathbb{H} - E)\delta\psi) = 0$ . Заменим вариацию  $\delta\psi$  на  $i\delta\psi$ , тогда  $-i(\delta\psi, (\mathbb{H} - E)\psi) + i(\psi, (\mathbb{H} - E)\delta\psi) = 0$ ; домножим первое уравнение на  $i$  и вычтем из него второе; получим (вариация  $\delta\psi$  произвольна)  $(\mathbb{H} - E)\psi = 0 \Rightarrow \mathbb{H} \psi = E\psi$  – уравнение на собственные значения  $\mathbb{H}$ . ■

На основе вариационного принципа и вариационной теоремы работают многочисленные приближённые методы квантовой механики, называемые вариационными. Два из них будут рассмотрены ниже:

**Метод Ритца:** выберем произвольный полный набор базисных функций  $\varphi_n$ ; тогда  $\psi = \sum_n C_n \varphi_n$ .

$$E = \frac{(\psi, \mathbb{H} \psi)}{(\psi, \psi)} = \frac{\sum_m C_m^* \sum_n C_n (\varphi_m, \mathbb{H} \varphi_n)}{\sum_{m,n} C_m^* C_n (\varphi_m, \varphi_n)} = \frac{\mathbf{c}^+ \mathbb{H} \mathbf{c}}{\mathbf{c}^+ \mathbb{S} \mathbf{c}},$$

где  $\mathbb{H}_{mn} = (\varphi_m, \mathbb{H} \varphi_n)$ ,  $\mathbb{S}_{mn} = (\varphi_m, \varphi_n)$ . Таким образом,  $E$  является функционалом  $\mathbf{c}$ ; для нахождения минимума  $E$  перепишем полученное выражение в виде  $E \mathbf{c}^+ \mathbb{S} \mathbf{c} = \mathbf{c}^+ \mathbb{H} \mathbf{c}$  и проварьируем его, имея в виду постоянство матриц  $\mathbb{H}$  и  $\mathbb{S}$ :  $\delta E \cdot \mathbf{c}^+ \mathbb{S} \mathbf{c} + E(\delta \mathbf{c}^+ \cdot \mathbb{S} \mathbf{c} + \mathbf{c}^+ \mathbb{S} \cdot \delta \mathbf{c}) = \delta \mathbf{c}^+ \cdot \mathbb{H} \mathbf{c} + \mathbf{c}^+ \mathbb{H} \cdot \delta \mathbf{c}$ .  $\delta E = 0 \Rightarrow \delta \mathbf{c}^+ (\mathbb{H} \mathbf{c} - E \mathbb{S} \mathbf{c}) = 0$  (получаем сумму двух эрмитово сопряжённых вариаций с эрмитово сопряжёнными коэффициентами – вариации выбираются произвольно, поэтому оба коэффициента равны нулю). Таким образом,  $\mathbb{H} \mathbf{c} = E \mathbb{S} \mathbf{c}$  – матричный аналог уравнения Шредингера.



**Метод Хартри:**  $H = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \hat{g}$ ,  $\hat{h}_i$  – гамильтонианы, описывающие две части системы,  $\hat{g}$  описывает взаимодействие этих частей. При устремлении влияния  $\hat{g}$  к нулю переменные разделяются, что позволяет найти волновые функции. Если же влиянием  $\hat{g}$  нельзя пренебречь, то будем искать  $\psi = \psi_1\psi_2$  (приближение самосогласованного поля).  $\delta\psi = \delta\psi_1 + \psi_1\delta\psi_2$ ; согласно доказательству вариационной теоремы  $(\delta\psi, (H - E)\psi) = 0 \Rightarrow$

$$\Rightarrow \int_{V_1} \delta\psi_1^* dV_1 \int_{V_2} \psi_2^* (H - E)(\psi_1\psi_2) dV_2 + \int_{V_2} \delta\psi_2^* dV_2 \int_{V_1} \psi_1^* (H - E)(\psi_1\psi_2) dV_1 = 0$$

( $V_1$  и  $V_2$  – объёмы конфигурационных пространств, соответствующих частям системы). Вариации  $\delta\psi_1$  и  $\delta\psi_2$  независимы, поэтому

$$\begin{aligned} \begin{cases} \int_{V_2} \psi_2^* (H - E)(\psi_1\psi_2) dV_2 = 0 \\ \int_{V_1} \psi_1^* (H - E)(\psi_1\psi_2) dV_1 = 0 \end{cases} &\Rightarrow \begin{cases} \int_{V_2} \psi_2^* (\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \hat{g} - E)(\psi_1\psi_2) dV_2 = 0 \\ \int_{V_1} \psi_1^* (\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \hat{g} - E)(\psi_1\psi_2) dV_1 = 0 \end{cases} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \begin{cases} (\hat{h}_1 + (\psi_2, \hat{g}\psi_2)_2) \psi_1 = (E - (\psi_2, \hat{h}_2\psi_2)_2) \psi_1 \\ (\hat{h}_2 + (\psi_1, \hat{g}\psi_1)_1) \psi_2 = (E - (\psi_1, \hat{h}_1\psi_1)_1) \psi_2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} (\hat{h}_1 + \hat{g}_2)\psi_1 = E_2\psi_1 \\ (\hat{h}_2 + \hat{g}_1)\psi_2 = E_1\psi_2 \end{cases} \end{aligned}$$

– данная система уравнений решается с помощью итераций, поскольку аналитического решения она почти во всех случаях не имеет (введены обозначения  $E_i = E - (\psi_i, \hat{h}_i\psi_i)_i$ ,  $\hat{g}_i = (\psi_i, \hat{g}\psi_i)_i$  – операторы, поскольку в общем случае  $\hat{g}$  действует на все переменные).

### 3.5. Адиабатическое приближение.

Данное приближение разработано для систем, содержащих как лёгкие, так и существенно более тяжёлые частицы. Обычно лёгкими частицами являются электроны, а тяжёлыми – ядра; пусть общая масса электронов равна  $m$ , общая масса ядер  $M$ , координаты электронов обозначим через  $\mathbf{r}$ , а координаты ядер – через  $\mathbf{R}$ . Тогда  $H = T_R + T_r + V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ , где

$$T_r = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial r_i^2}, \quad T_R = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \frac{\partial^2}{\partial R_i^2}$$

– операторы кинетических энергий электронов и ядер, а  $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  – оператор потенциальной энергии взаимодействий между всеми частицами, который мы считаем мультипликативным. Полагая  $T_R$  малым возмущением, запишем  $H = H_0 + T_R$ ,  $H_0 = T_r + V$ .

В нулевом приближении стационарное уравнение Шредингера принимает вид  $(H_0 - \varepsilon_n(R))\varphi(R, \mathbf{r}) = 0$  – координаты тяжёлых частиц являются параметром, а буква  $n$  обозначает совокупность квантовых чисел, определяющих состояние ядер. В общем случае будем искать решения уравнения Шредингера  $(H - E)\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = 0$  в виде  $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_n \Phi_n(\mathbf{R})\varphi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  (спектр  $H_0$  может быть как дискретным, так и непрерывным, поэтому в дальнейших выкладках при необходимости возможна замена суммы на интеграл). Заметим, что

$$\begin{aligned} T_R \Psi = T_R \left( \sum_n \Phi_n(\mathbf{R})\varphi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right) &= \sum_n \left( \varphi_n \cdot T_R \Phi_n - \sum_i \frac{\hbar^2}{M_i} \frac{\partial \varphi_n}{\partial R_i} \frac{\partial \Phi_n}{\partial R_i} + \Phi_n \cdot T_R \varphi_n \right); \\ H_0 \varphi_n = \varepsilon_n \varphi_n \Rightarrow (H - E)\Psi = 0 &= \sum_n (\varepsilon_n - E)\varphi_n \Phi_n + T_R \Psi \end{aligned}$$

( $V$  считаем мультипликативным, поэтому  $H_0 \Psi = \sum_n \Phi_n(\mathbf{R}) \varepsilon_n \varphi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ ). Домножим скалярно равенство на  $\varphi_m$  слева; тогда, поскольку  $(\varphi_m, \varphi_n) = \delta_{nm}$ , найдём

$$(T_R + \varepsilon_m(R) - E) \Phi_m(R) = \sum_n \left( \varphi_m, \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial \varphi_n}{\partial R_i} \frac{\partial \Phi_n}{\partial R_i} - \Phi_n T_R \varphi_n \right) = \sum_n L_{mn} \Phi_n,$$

где оператор  $L_{mn} = \frac{\hbar^2}{2M} \sum_i \int \varphi_m^*(R, r) \frac{\partial \varphi_n(R, r)}{\partial R_i} dr \cdot \frac{\partial}{\partial R_i} - \int \varphi_m^*(R, r) T_R \varphi_n(R, r) dr$ .

Полагая влияние  $L_{mn}$  малым, приходим к уравнению  $(T_R + \varepsilon_m(R)) \Phi_m(R) = E_m^0 \Phi_m(R)$  на координаты ядер. Волновая функция всей системы запишется как  $\Psi_m = \Phi_m(R) \varphi_m(R, r)$ , то есть для её нахождения необходимо независимо решать уравнения на  $\Phi$  и  $\varphi$ , причём уравнение на  $\Phi$  содержит всего один оператор  $T_R$ , то есть влияние электронов на состояние ядер не учитывается (что вполне естественно из-за значительной разницы в массе). В квантовой химии для упрощения задачи всегда используется адиабатическое приближение, причём состояние ядер полагается классическим и исследуется методами классической механики. Аналогично общему результату теории возмущений критерием применимости адиабатического приближения является условие  $(\Phi_m, L_{mn} \Phi_n) \ll |E_m^0 - E_n^0|$ .

## 4. Применение формализм Дирака к решению задач квантовой механики.

### 4.1. Общий формализм квантовой механики.

Как уже отмечалось в 2.7, существует бесконечно множество возможных представлений векторов состояний, из-за чего приведённые выше решения некоторых задач квантовой механики оказываются неуниверсальными – они записаны в координатном представлении, а переход к другим представлениям зачастую сопровождается сложными вычислениями. Для того, чтобы избежать этой трудности, Дираком был создан общий формализм квантовой механики или формализм кет-, бра-векторов.

**Определение:** *кет-вектором* ( $|u\rangle$ ) называется всякий вектор, характеризующий состояние системы независимо от выбранного представления.

**Постулат:** пространство кет-векторов линейно, то есть все векторы  $\sum_{i=1}^n C_i |u_i\rangle$   $\left( \int_{\xi_1}^{\xi_2} C(\xi) |\xi\rangle \xi \right)$  являются векторами состояния. Состояния  $|u\rangle$  и  $C|u\rangle$  совпадают.

**Постулат:** всякая последовательность кет-векторов сходится к кет-вектору (*свойство полноты*), а для всякого кет-вектора можно выбрать сходящуюся к нему последовательность кет-векторов (*свойство сепарабельности*). Таким образом, пространство кет-векторов является гильбертовым.

**Определение:** *бра-вектором* называется вектор, эрмитовски сопряжённый к данному кет-вектору ( $\langle u| = (|u\rangle)^+$ ). Такое определение позволяет записывать скалярные произведения в виде  $\langle u|v\rangle$  (brackets) и определить длину кет-вектора как  $\sqrt{\langle u|u\rangle}$ .

**Постулат:** волновая функция частицы, состояние которой описывается вектором  $|u\rangle$ , в произвольном  $g$ -представлении может быть найдена как  $\psi_u(g) = \langle g|u\rangle$ , где  $\langle g|$  – вектор, содержащий переменные, соответствующие  $g$ -представлению. Набор переменных  $u$  называется *индексом состояния*, а набор переменных  $g$  – *индексом представления*.

В пространстве кет-векторов несложно ввести линейные операторы, действующие на кет-векторы слева; очевидно, в результате получается кет-вектор. Согласно результатам линейной алгебры те же самые операторы могут действовать на бра-векторы справа, задавая новый бра-вектор.

**Определение:** оператор  $P = |n\rangle \langle n|$  называется *проекционным оператором* (проектором) на направление  $|n\rangle$ . Проекционные операторы позволяют определять матричные представления кет- и бра-векторов, а также линейных операторов. Пусть  $|n\rangle$  – собственные векторы оператора  $A$ , образующие базис:  $A|n\rangle = a_n|n\rangle$ ,  $\langle n_1|n_2\rangle = \delta_{n_1 n_2}$ . Оператор  $P_A = \sum_n |n\rangle \langle n|$  называется *полным проектором*.

$$P_A |n_2\rangle = \sum_{n_1} |n_1\rangle \langle n_1|n_2\rangle = \sum_{n_1} \delta_{n_1 n_2} |n_2\rangle = |n_2\rangle$$

– оператор  $P_A$  не изменяет базисные векторы, а потому является единичным.

$\forall |u\rangle P_A |u\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n|u\rangle = \sum_n u_n |n\rangle$  – разложение в ряд Фурье; коэффициенты Фурье  $u_n$  задают представление  $|u\rangle$  в виде столбца:  $|u\rangle = (\langle n|u\rangle)_n$ . Аналогично  $\forall \langle v| \langle v|P_A = \sum_n \langle v|n\rangle \langle n| = \sum_n v_n \langle n|$  – коэффициенты  $v_n$  задают представление  $\langle v|$  в виде строки  $(\langle n|v\rangle^*)_n$ . Очевидно,

$$\langle v|u\rangle = \sum_m \langle v|m\rangle \langle m| \sum_n |n\rangle \langle n|u\rangle = \sum_{m,n} \langle v|m\rangle \delta_{mn} \langle n|u\rangle = \sum_n \langle n|v\rangle^* \langle n|u\rangle,$$

то есть скалярное произведение соответствует умножению строки на столбец. Для произвольного оператора  $B$

$$B = P_A B P_A = \sum_m |m\rangle \langle m| B \sum_n |n\rangle \langle n| = \sum_{m,n} \mathbb{B}_{mn} |m\rangle \langle n|,$$

где  $\mathbb{B}_{mn} = \langle m| B |n\rangle$ , а матрица  $\mathbb{B}$  называется *матрицей оператора*  $B$  в базисе векторов  $|n\rangle$ .

**Определение:** пусть векторы  $|u^{(1)}\rangle$  принадлежат пространству  $E_1$  ( $\dim E_1 = N_1$ ), а векторы  $|u^{(2)}\rangle$  – пространству  $E_2$  ( $\dim E_2 = N_2$ ).  $E_1 \cap E_2 = 0$ ; тогда векторы  $|u^{(1)}u^{(2)}\rangle$ , условно представляемые в виде  $|u^{(1)}\rangle |u^{(2)}\rangle$ , принадлежат пространству  $E_1 \otimes E_2$ , называемому *тензорным (кронекеровским) произведением линейных пространств*  $E_1$  и  $E_2$ . Очевидно,  $\dim(E_1 \otimes E_2) = N_1 N_2$ , а, если операторы  $A^{(1)}$  и  $A^{(2)}$  действуют в пространствах  $E_1$  и  $E_2$  соответственно, то  $[A^{(1)}, A^{(2)}] = 0$ .

## 4.2. Оператор углового момента.

Для того, чтобы построить теорию, инвариантную по отношению к выбору представления, не будем апеллировать к классическому определению момента количества движения, а воспользуемся лишь предварительно выведенными коммутационными соотношениями.

**Коммутационные соотношения:** пусть  $J_x, J_y, J_z$  – компоненты оператора углового момента  $J$ . В координатном представлении  $J_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y$ ,  $J_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z$ ,  $J_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x$ .  $[J_x, J_y] = [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{z}\hat{p}_x] - [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{x}\hat{p}_z] - [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{z}\hat{p}_x] + [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{x}\hat{p}_z] = \hat{x}\hat{p}_y[\hat{z}, \hat{p}_z] + \hat{y}\hat{p}_x[\hat{p}_y, \hat{y}] = i\hbar J_z$  (см. основные коммутационные соотношения в 2.1); аналогично  $[J_y, J_z] = i\hbar J_x$ ,  $[J_z, J_x] = i\hbar J_y$ .  $J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 \Rightarrow [J_\alpha, J^2] = 0$ ,  $\alpha = \overline{x, y, z}$ ; в частности,  $[J_z, J^2] = 0 \Rightarrow J^2 J_z = J_z J^2$ .

Операторы  $J_z$  и  $J^2$  коммутируют, поэтому (см. 1, теорема о коммутирующих операторах) они имеют общий ортонормированный набор собственных векторов  $|\lambda, \kappa\rangle$ , где  $\lambda$  – собственные значения  $J^2$  ( $J^2 |\lambda, \kappa\rangle = \lambda |\lambda, \kappa\rangle$ ), а  $\kappa$  – собственные значения  $J_z$  ( $J_z |\lambda, \kappa\rangle = \kappa |\lambda, \kappa\rangle$ ). Заметим, что

$$\langle \lambda, \kappa | J^2 |\lambda, \kappa\rangle = \lambda = \sum_\alpha \langle \lambda | J_\alpha^2 |\lambda, \kappa\rangle = \sum_\alpha \langle \lambda, \kappa | J_\alpha^+ J_\alpha |\lambda, \kappa\rangle = |J_\alpha |\lambda, \kappa\rangle|^2 \geq 0;$$

$$J_z^2 |\lambda, \kappa\rangle = \kappa^2 |\lambda, \kappa\rangle \Rightarrow \kappa^2 = \langle \lambda, \kappa | J_z^2 |\lambda, \kappa\rangle = \langle \lambda, \kappa | J^2 |\lambda, \kappa\rangle - \langle \lambda, \kappa | J_x^2 + J_y^2 |\lambda, \kappa\rangle = \lambda - \langle \lambda, \kappa | J_x^2 + J_y^2 |\lambda, \kappa\rangle \Rightarrow \kappa^2 \leq \lambda, \text{ поскольку}$$

$$\langle \lambda, \kappa | J_x^2 + J_y^2 |\lambda, \kappa\rangle = \langle \lambda, \kappa | J_x^+ J_x |\lambda, \kappa\rangle + \langle \lambda, \kappa | J_y^+ J_y |\lambda, \kappa\rangle \geq 0.$$

Введём операторы  $J_+$  и  $J_-$ :  $J_\pm = J_x \pm i J_y$ , называемые *операторами повышения и понижения* соответственно.  $[J_z, J_+] = [J_z, J_x + i J_y] = i\hbar J_y + \hbar J_x = \hbar J_+ \Rightarrow J_z J_+ = [J_z, J_+] + J_+ J_z = \hbar J_+ + J_+ J_z$ ;  $J_z J_+ |\lambda, \kappa\rangle = \hbar J_+ |\lambda, \kappa\rangle + J_+ J_z |\lambda, \kappa\rangle = (\hbar + \kappa) J_+ |\lambda, \kappa\rangle$ . Таким образом,  $J_+ |\lambda, \kappa\rangle$  является собственным вектором  $J_z$ , соответствующим собственному значению  $\kappa + \hbar$ , то есть  $J_+ |\lambda, \kappa\rangle = C_+ |\lambda, \kappa + \hbar\rangle$  – оператор  $J_+$  повышает на единицу  $\hbar$  значение  $\kappa$  векторы. Аналогично  $J_- |\lambda, \kappa\rangle = C_- |\lambda, \kappa - \hbar\rangle$ .

Однако  $\kappa^2 \leq \lambda$ , то есть  $\exists \kappa_{min}, \kappa_{max}$ :  $\kappa_{min}^2 \leq \lambda$ ,  $\kappa_{max}^2 \leq \lambda$ ,  $(\kappa_{min} - \hbar)^2 > \lambda$ ,  $(\kappa_{max} + \hbar)^2 > \lambda$ . Это означает, что  $J_+ |\lambda, \kappa_{max}\rangle = |0\rangle$ ,  $J_- |\lambda, \kappa_{min}\rangle = |0\rangle$  ( $|0\rangle$  – нулевой вектор пространства кет-векторов, то есть нереализуемое состояние). Заметим, что  $J_x^2 + J_y^2 =$

$$\frac{1}{2}(J_+ J_- + J_- J_+), \text{ поэтому } J^2 = \frac{1}{2}(J_+ J_- + J_- J_+) + J_z^2 \Rightarrow J_- J_+ = 2J^2 - 2J_z^2 - J_+ J_-; \text{ кроме этого, } [J_+, J_-] = 2\hbar J_z, \text{ то есть } J_- J_+ = J^2 - J_z^2 - \hbar J_z. J_- J_+ |\lambda, \kappa_{max}\rangle = J_- |0\rangle = |0\rangle = (J^2 - J_z^2 - \hbar J_z) |\lambda, \kappa_{max}\rangle = (\lambda - \kappa_{max}^2 - \hbar \kappa_{max}) |\lambda, \kappa_{max}\rangle \Rightarrow \lambda = \kappa_{max}^2 + \hbar \kappa_{max}. \text{ Аналогично}$$

$$\begin{aligned}
J_+ J_- &= 2J^2 - 2J_z^2 - J_- J_+ = J^2 - J_z^2 + J_z; \quad J_+ J_- |\lambda, \kappa_{min}\rangle = |0\rangle = (\lambda - \kappa_{min}^2 + \hbar \kappa_{min}) |\lambda, \kappa_{min}\rangle \Rightarrow \\
\lambda &= \kappa_{min}^2 - \hbar \kappa_{min} = \kappa_{max}^2 + \hbar \kappa_{max}. \quad \text{Однако, как известно из 2.2, собственные числа оператора } J_z \\
&\text{равны } m\hbar, \quad m \in \mathbb{Z}, \text{ поэтому } \kappa_{max} - \kappa_{min} = N\hbar, \quad N \in \mathbb{N}. \text{ Таким образом, } \kappa_{max} = \kappa_{min} + N\hbar \\
&\text{и } \kappa_{min}^2 + 2N\hbar \kappa_{min} + N^2 \hbar^2 + \hbar(\kappa_{min} + N\hbar) = \kappa_{min}^2 - \hbar \kappa_{min} \Rightarrow (2N+2)\hbar \kappa_{min} = -(N^2 + N)\hbar^2 \Rightarrow \\
&\Rightarrow \kappa_{min} = -\frac{N\hbar}{2}, \quad \kappa_{max} = \frac{N\hbar}{2}, \quad \lambda = \frac{N\hbar}{2} \left( \frac{N\hbar}{2} + \hbar \right).
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\text{Определим также коэффициенты } C_{\pm}: \quad J_+ |\lambda, \kappa\rangle = C_+ |\lambda, \kappa + \hbar\rangle \Rightarrow \langle \lambda, \kappa | J_+^+ J_+ |\lambda, \kappa\rangle = \\
|C_+|^2 \langle \lambda, \kappa + \hbar | \lambda, \kappa + \hbar\rangle = |C_+|^2. \quad \text{Но } J_+^+ = J_x - iJ_y = J_-, \text{ поэтому } J_+^+ J_+ = J_- J_+ = \\
J^2 - J_z^2 - \hbar J_z; \text{ значит, } |C_+|^2 = \langle \lambda, \kappa | (\lambda - \kappa^2 - \hbar \kappa) | \lambda, \kappa\rangle = \lambda - \kappa^2 - \hbar \kappa = \frac{N}{2} \left( \frac{N}{2} + 1 \right) \hbar^2 - \kappa(\kappa + \hbar).
\end{aligned}$$

$$\text{Аналогично } |C_-|^2 = \frac{N}{2} \left( \frac{N}{2} + 1 \right) - \kappa(\kappa - \hbar).$$

### 4.3. Спин.

Заметим, что по результатам 2.2 собственные значения  $J_z$  – целые числа в единицах  $\hbar$ ; однако в 4.2 было получено, что  $\kappa$  изменяется в пределах  $-\frac{N\hbar}{2} \div \frac{N\hbar}{2}$ , причём  $N$  не обязательно является чётным. Итак, в квантовой механике возможны состояния, в принципе не объяснимые с точки зрения классической механики.

Экспериментальное подтверждение этого факта было получено в ходе опытов Штерна-Герлаха; пучок атомов водорода в постоянном магнитном поле с напряжённостью  $H$  расщепляется по энергии, причём величина расщепления составляет  $2\mu_B$ , хотя механический момент  $l$  для электрона в атоме водорода равен нулю, а потому и магнитный момент  $\vec{\mu} = \frac{e}{2mc} \mathbf{1} = 0$ . Расчёты (приведённые несколько ниже) показывают, что такому расщеплению соответствует наличие у электрона собственного механического момента  $l = \frac{1}{2}$  – впервые подобная гипотеза была высказана Уленбеком и Гаудсмитом. Собственный механический момент частицы называется *спином* и может считаться результатом вращения частицы вокруг своей оси. Необходимо, однако, иметь в виду, что в действительности никакого вращения не происходит, а спин является особым, чисто квантовым свойством частицы.

Итак,  $N = 1$ ,  $\lambda = \frac{3}{4}\hbar^2$ ,  $\kappa = \pm \frac{\hbar}{2}$ ; выбирая векторы

$$\left| \frac{3}{4}, \frac{1}{2} \right\rangle \rightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad \left| \frac{3}{4}, -\frac{1}{2} \right\rangle \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

в качестве базисных, запишем матрицы основных операторов (для спина они обозначаются буквами  $S$ ):

$$S^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Используя полученные в 4.2 выражения для  $C_+$  и  $C_-$ , найдём

$$S_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Отсюда

$$S_x = \frac{1}{2}(S_+ + S_-) = \hbar \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix}, \quad S_y = \frac{-i}{2}(S_+ - S_-) = i\hbar \begin{pmatrix} 0 & -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix}.$$

Матрицы  $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ :  $\mathbb{S}_\alpha = \frac{\hbar}{2}\sigma_\alpha$  ( $\alpha = \overline{x, y, z}$ ) называются *матрицами Паули*:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

**Определение:** *спиновым квантовым числом* называется величина спина (то есть собственного механического момента) частицы, для электрона  $s = \frac{1}{2}$ ; *магнитным спиновым квантовым числом* называется величина проекции спина на произвольно выбранную ось, для электрона  $m_s = s_z = \pm \frac{1}{2}$ .

**Определение:** *спиновой функцией* называется всякая функция спина частицы, то есть, по сути, произвольный вектор пространства. Обозначая базисные векторы  $\left| \frac{3}{4}, \frac{1}{2} \right\rangle$  и  $\left| \frac{3}{4}, -\frac{1}{2} \right\rangle$  через  $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$  и  $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ , запишем спиновую функцию  $\chi$  в виде

$$\chi = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + b \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

**Теорема:** всякой спиновой функции соответствует направление в конфигурационном пространстве, проекция спиновой функции на которое максимальна, а каждому направлению соответствует спиновая функция, проекция которой на соответствующее направление максимальна.

$\Delta$  Будем считать спиновую функцию нормированной, то есть  $|\chi|^2 = |a|^2 + |b|^2 = 1$ ; можно записать  $a = e^{i\alpha} \cos \delta$ ,  $b = e^{i\beta} \sin \delta$  ( $\alpha, \beta \in [0, \pi]$ ;  $\delta \in [0, \frac{\pi}{2}]$ ). Таким образом,  $\chi = e^{i\alpha} \begin{pmatrix} \cos \delta \\ e^{i(\beta-\alpha)} \sin \delta \end{pmatrix}$ ;  $\mathbb{S}_x = \frac{\hbar}{2}\sigma_x$ ,  $\mathbb{S}_y = \frac{\hbar}{2}\sigma_y$ ,  $\mathbb{S}_z = \frac{\hbar}{2}\sigma_z$ , поэтому

$$\begin{aligned} \overline{\mathbb{S}_x} &= \chi^\dagger \mathbb{S}_x \chi = \frac{\hbar}{2} (\cos \delta, e^{i(\alpha-\beta)} \sin \delta) \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos \delta \\ e^{i(\beta-\alpha)} \sin \delta \end{pmatrix} = \\ &= \frac{\hbar}{2} \sin \delta \cos \delta (e^{i(\beta-\alpha)} + e^{i(\alpha-\beta)}) = \frac{\hbar}{2} \sin 2\delta \cos(\beta - \alpha); \\ \overline{\mathbb{S}_y} &= \frac{i\hbar}{2} (\cos \delta, e^{i(\alpha-\beta)} \sin \delta) \cdot \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos \delta \\ e^{i(\beta-\alpha)} \sin \delta \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sin 2\delta \sin(\beta - \alpha); \\ \overline{\mathbb{S}_z} &= \frac{\hbar}{2} (\cos \delta, e^{i(\alpha-\beta)} \sin \delta) \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos \delta \\ e^{i(\beta-\alpha)} \sin \delta \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \cos 2\delta. \end{aligned}$$

Пусть  $\mathbf{n}$  – единичное направление, заданное в сферической системе координат углами  $\varphi, \theta$ ; тогда, очевидно,  $n_x = \cos \varphi \sin \theta$ ,  $n_y = \sin \varphi \sin \theta$ ,  $n_z = \cos \theta$ . Проекция оператора  $\mathbb{S}$  на  $\mathbf{n}$  ( $\mathbb{S}_n$ ) является оператором, причём  $\mathbb{S}_n = \mathbb{S}_x n_x + \mathbb{S}_y n_y + \mathbb{S}_z n_z =$

$$= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta (\cos \varphi - i \sin \varphi) \\ \sin \theta (\cos \varphi + i \sin \varphi) & -\cos \theta \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos \theta & e^{-i\varphi} \sin \theta \\ e^{i\varphi} \sin \theta & -\cos \theta \end{pmatrix}.$$

Максимальным собственным значением  $\mathbb{S}_z$  (а потому и  $\mathbb{S}_n$ ) является  $\frac{\hbar}{2}$ . Несложно убедиться в том, что этому собственному значению соответствует собственный вектор  $\chi_{\frac{1}{2}} =$

$\begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ e^{i\varphi} \sin \frac{\theta}{2} \end{pmatrix}$ . Сравнивая этот вектор с  $\chi$ , видим, что они совпадают при  $\theta = 2\delta$ ,  $\varphi = \beta - \alpha$  (константа  $e^{i\alpha}$  в данном случае не имеет значения, поскольку все векторы вида  $C\chi_{\frac{1}{2}}$  также

являются собственными с собственным значением  $\frac{1}{2}$ . Таким образом, установлено соответствие между видом спиновой функции и максимумом проекции, которое и доказывает теорему. ■

**Пример:** воспользуемся результатами теоремы для простейшего случая – проекции на одну из координатных осей. Пусть  $\mathbf{n} = \mathbf{n}_x$ , то есть  $\theta = \frac{\pi}{2}$ ,  $\varphi = 0$ ; подставляя в формулы для  $\overline{S}_x$ ,  $\overline{S}_y$ ,  $\overline{S}_z$   $\delta = \frac{\pi}{4}$ ,  $\beta - \alpha = 0$ , находим  $\overline{S}_x = \frac{1}{2}$ ,  $\overline{S}_y = \overline{S}_z = 0$ . Вектор спина направлен вдоль оси  $x$ , а потому две другие его проекции обращаются в ноль.

Итак, наличие спина является фундаментальным свойством частицы, а её состояние зависит от величины спина и его направления в пространстве; однако нигде ранее зависимость волновой функции от спина не возникала, а, например, в координатном представлении волновая функция зависела лишь от координат частицы. Это означает, что существование спина, вообще говоря, не укладывается в развитую теорию квантовой механики. Дирак установил, что существование спина является релятивистским эффектом, а потому, разумеется, не может возникнуть в нерелятивистской квантовой механике, рассматриваемой ранее. Соответственно, спин вообще не фигурирует в уравнении Шредингера, а возникает лишь в уравнении Дирака – основном уравнении релятивистской квантовой механики. Тем не менее, в большинстве случаев необходимо рассматривать системы с учётом наличия спина, хотя их скорости значительно меньше скорости света. Для решения этой задачи Дирак расширил формализм нерелятивистской квантовой механики, заменив векторы состояния так называемыми *спинорами*: в простейшем случае электрона  $\left(s = \frac{1}{2}\right)$  его состояние описывается столбцом

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi\left(m_s = \frac{1}{2}\right) \\ \psi\left(m_s = -\frac{1}{2}\right) \end{pmatrix},$$

то есть в векторе состояния просто учитываются два возможных спиновых состояния. Для частиц с большим спином аналогичным образом строится спинор  $2s$ -го ранга, являющийся, по сути, тензором  $2s$ -го ранга.

Построим теперь гамильтониан, соответствующий спинору первого ранга. Для этого необходимо определить энергию взаимодействия тока и магнитного поля; будем рассматривать только случай однородного магнитного поля. Зададим поле  $\mathbf{H}_1 = \text{const}$  через векторный потенциал

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2}[\mathbf{H}_1 \mathbf{r}] \quad (\text{rot } \mathbf{A} = \text{rot} \left( \frac{1}{2} \cdot [\mathbf{H}_1 \mathbf{r}] \right) = \frac{1}{2} ((\mathbf{r} \nabla) \mathbf{H}_1 - (\mathbf{H}_1 \nabla) \mathbf{r} + \mathbf{H}_1 \text{div } \mathbf{r} - \mathbf{r} \text{div } \mathbf{H}_1) = \mathbf{H}_1,$$

поскольку  $\text{div } \mathbf{r} = 3$ ,  $\mathbf{H}_1 = \text{const}$ ,  $\text{div } \mathbf{H}_1 = 0$ ); для  $\mathbf{H}_2$  выполняется уравнение Максвелла  $\text{rot } \mathbf{H}_2 = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}$ . Магнитная составляющая силы Лоренца  $\mathbf{F}_m = \frac{e}{c} \cdot [\mathbf{v} \mathbf{H}_1]$  – ей соответствует

потенциальная энергия  $U = \frac{1}{c} \mathbf{A} \mathbf{j}$ , поскольку

$$\text{grad}(\mathbf{A} \mathbf{j}) = (\mathbf{j} \nabla) \mathbf{A} + (\mathbf{A} \nabla) \mathbf{j} + [\mathbf{j} \text{rot } \mathbf{A}] + [\mathbf{A} \text{rot } \mathbf{j}] = [\mathbf{j} \mathbf{H}_1],$$

$$\mathbf{j} = e \mathbf{v}, \text{rot } \mathbf{j} = e \text{rot } \frac{d\mathbf{r}}{dt} = e \frac{d}{dt} \text{rot } \mathbf{r} = 0, (\mathbf{A} \nabla) \mathbf{j} = e(\mathbf{A} \nabla) \mathbf{v} = e \sum_{\alpha} A_{\alpha} \frac{\partial v_{\alpha}}{\partial \alpha} = 0, \text{rot } \mathbf{A} = \mathbf{H}_2,$$

$\mathbf{j} \nabla = \frac{c}{4\pi} [\nabla \mathbf{H}_2] \nabla = \frac{c}{4\pi} [\nabla, \nabla] \mathbf{H}_2 = 0$ , поскольку  $[\nabla, \nabla] = 0$ . Таким образом, энергия взаимодействия тока и магнитного поля  $\varepsilon_m = \frac{1}{c} \mathbf{A} \mathbf{j} = \frac{e}{2c} [\mathbf{H}_1 \mathbf{r}] \mathbf{v} = \frac{e}{2mc} [\mathbf{r} m \mathbf{v}] \mathbf{H}_1 = \frac{e}{2mc} \mathbf{l} \cdot \mathbf{H}_1 = \vec{\mu} \cdot \mathbf{H}_1$ , где  $\mathbf{l}$  – кинетический момент, а  $\vec{\mu} = \frac{e}{2mc} \mathbf{l}$  – магнитный момент частицы.

Для одноэлектронного атома с  $l = 0$  гамильтониан запишется в виде  $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \frac{e}{2mc} (\mathbf{l} \mathbf{H})$ , где  $\mathbf{H}_0$  – механическая составляющая гамильтониана (кинетическая энергия электрона и энергия электростатического взаимодействия с ядром),  $\mathbf{H}$  – постоянное магнитное поле. Направим ось  $z$  вдоль направления  $\mathbf{H}$ ; тогда  $\mathbf{H} = (0, 0, H)$ ; собственные векторы определяются условиями  $\mathbf{H}_0 |m_s\rangle = E_0 |m_s\rangle$ ,  $\hat{s}_z |m_s\rangle = m_s \hbar |m_s\rangle$ ,  $\mathbf{H} |m_s\rangle = \left( E_0 + \frac{e\hbar}{2mc} m_s H \right) |m_s\rangle$ .  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ , то есть в постоянном магнитном поле энергетические уровни расщепляются, причём величина расщепления составляет  $\Delta E = \frac{e\hbar}{2mc} H = \mu_B H$ , где  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$  – магнетон Бора. Данное явление называется *эффектом Зеемана* и также наблюдается для многоэлектронных атомов.

Наконец, оператор Гамильтона, действующий на спинор первого ранга, должен иметь вид матрицы  $2 \times 2$  и, очевидно, записываться как  $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + (\mu \mathbf{H})$  с использованием в выражении для  $\mu$  матриц Паули.

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{e\hbar}{4mc} \left( \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} H_x + \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} H_y + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} H_z \right).$$

При этом уравнение Шредингера записывается точно также, как в отсутствие спина:  $\mathbf{H} \psi = E \psi$  и носит название *уравнения Паули*.

#### 4.4. Симметрия волновой функции.

**Определение:** *тождественными частицами* называются частицы, одинаковые по всем своим свойствам. Оператор  $P$ , меняющий местами координаты двух тождественных частицы, называется *оператором перестановки*  $P \psi(1, 2) = \psi(2, 1)$ .

**Принцип неразличимости тождественных частиц:** в квантовой механике тождественные частицы неразличимы, поскольку, в отличие от классической механики, нельзя указать точные координаты и точный импульс частицы в один и тот же момент времени. Чем точнее задание координат частиц начальными условиями (различение частиц), тем больше ошибка в определении импульса. Кроме этого, частицы не двигаются по определённым траекториям (принцип неопределённости), поэтому различить их в процессе движения также невозможно.

Очевидно, что в координатном представлении все операторы инвариантны по отношению к перестановке двух тождественных частиц, поэтому любой оператор коммутирует с  $P$ ; в частности,  $[\mathbf{H}, P] = 0$ . Последнее соотношение означает, что операторы  $\mathbf{H}$  и  $P$  имеют одинаковый набор собственных функций, то есть если  $\mathbf{H} \psi(1, 2) = E \psi(1, 2)$ , то



$P\psi(1, 2) = \lambda\psi(1, 2)$ . Но  $P^2\psi(1, 2) = \psi(1, 2) = \lambda^2\psi(1, 2) \Rightarrow \lambda = \pm 1$  – в зависимости от знака  $\lambda$  волновая функция системы тождественных частиц может быть симметричной или антисимметричной. Заметим, что свойство симметрии волновой функции является интегралом движения, поскольку  $[H, P] = 0$ ,  $\frac{\partial P}{\partial t} = 0$ .

**Определение:** тождественные частицы, описываемые симметричной волновой функцией, называются *бозонами*, а частицы, описываемые антисимметричной волновой функцией, – *фермионами*. Экспериментально установлено, что все частицы с целым спином являются бозонами, а все частицы с полуцелым спином – фермионами.

**Замечание:** симметричная волновая функция для бозонов может быть выбрана в качестве суммы произведений волновых функций отдельных частиц, соответствующих различным состояниям

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1(1)\psi_2(2) + \psi_1(2)\psi_2(1))$$

(коэффициент  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  необходим для нормировки. Аналогично выбирается волновая функция фермионов  $\psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_1(2)\psi_2(1))$ . Данное построение легко обобщается на случай  $N$  частиц ( $p_1, \dots, p_N$  – номера состояний):

$$\psi_s(1, 2, \dots, N) = \left( \frac{N_1! \dots N_N!}{N!} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{(p_1, \dots, p_N)} \psi_{p_1}(1)\psi_{p_2}(2) \dots \psi_{p_N}(N),$$

где сумма берётся по всем перестановкам  $(p_1, \dots, p_N)$ . Для фермионов сумма та же, однако каждое слагаемое необходимо домножить на чётность соответствующей перестановки  $(p_1, \dots, p_N)$ ; результатом станет определитель

$$\psi_a(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{p_1}(1) & \psi_{p_1}(2) & \dots & \psi_{p_1}(N) \\ \psi_{p_2}(1) & \psi_{p_2}(2) & \dots & \psi_{p_2}(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{p_N}(1) & \psi_{p_N}(2) & \dots & \psi_{p_N}(N) \end{vmatrix}.$$

#### 4.5. Сложение моментов.

Пусть имеются два оператора углового момента  $J_1$  и  $J_2$ , характеризующиеся квантовыми числами  $j_k, m_k$ :  $J_k^2 |j_k, m_k\rangle = j_k(j_k + 1)\hbar^2 |j_k, m_k\rangle$ ,  $J_{zk} |j_k, m_k\rangle = m_k \hbar |j_k, m_k\rangle$  ( $k = \overline{1, 2}$ ). Собственные векторы  $|j_k, m_k\rangle$  задают пространства  $E_k$  ( $\dim E_k = 2j_k + 1$ ); будем считать эти пространства инвариантными ( $E_1 \cap E_2 = 0$ ), тогда компоненты операторов углового момента коммутируют:  $[J_{1\alpha}, J_{2\beta}] = 0 \forall \alpha, \beta$ .

Введём оператор  $J$ :  $J_\alpha = J_{1\alpha} + J_{2\alpha}$ , действующий в пространстве  $E = E_1 \otimes E_2$  – тензорном произведении  $E_1$  и  $E_2$  ( $\dim E = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ ). Очевидно, для  $J$  выполняются коммутационные соотношения, характеризующие оператор углового момента (см. 4.2):  $[J_\alpha, J_\beta] = i J_\gamma$ ,  $[J_\alpha, J^2] = 0$ ,  $[J^2, J_k^2] = 0$ , поэтому для  $J$  также можно ввести два квантовых числа  $j$  и  $m$ :  $J^2 |j, m\rangle = j(j + 1)\hbar^2 |j, m\rangle$ ,  $J_z |j, m\rangle = m \hbar |j, m\rangle$ . Собственные векторы  $|j, m\rangle$  называются *векторами (базисом) связанного представления*.

Операторы  $J_1^2$  и  $J_{1z}$ ;  $J_2^2$  и  $J_{2z}$  коммутируют, а потому имеют общие наборы собственных векторов  $|j_1, m_1\rangle$ ,  $|j_2, m_2\rangle$  соответственно, причём произведения  $|j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle = |j_1, m_1, j_2, m_2\rangle$  задают базис пространства  $E$  – этот полный набор называют *базисом несвязанного представления*, который позволяет выразить векторы связанного представления:  $|j, m\rangle = \sum_{m_1, m_2} (j_1 j_2 m_1 m_2 |j m) |j_1, m_1, j_2, m_2\rangle$ , где  $(j_1 j_2 m_1 m_2 |j m)$  – коэффициенты векторного

сложения (коэффициенты Клебша-Гордана). Эти коэффициенты рассчитаны для различных значений  $j_1, j_2, j, m_1, m_2, m$  и табулированы. Заметим также, что  $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$ , поэтому складываются проекции этих операторов:  $m = m_1 + m_2$ , то есть фактически на суммирование по  $m_1, m_2$  накладывается дополнительное условие  $m = m_1 + m_2$ .

Наибольшее возможное значение  $m$  определяется как  $m_{max} = m_{1,max} + m_{2,max} = j_1 + j_2$ ;  $m_{max} = j$ , поэтому  $j_{max} = j_1 + j_2$ ; иначе говоря, установлено соответствие между векторами несвязанного ( $|j_1, m_1, j_2, m_2\rangle$ ) и несвязанного ( $|j, m\rangle$ ) представлений  $|j_1, j_1, j_2, j_2\rangle$  и  $|j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle$ . Будем и дальше проводить аналогичные рассуждения, подставляя различные значения  $j < j_1 + j_2$ ; в конце концов дойдём до  $j_{min}$ . Каждому значению  $j$  соответствуют  $(2j + 1)$  различных векторов состояния, а общая сумма этих векторов должна дать размерность пространства  $E$ , то есть

$$\sum_{j=j_{min}}^{j_{max}=j_1+j_2} (2j + 1) = \dim E = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1).$$

Сумма является стандартной суммой арифметической прогрессии с  $d = 2$ :

$$\sum_{i=1}^n a_i = na_1 + \frac{n(n-1)}{2}d, \text{ поэтому } \sum_{j=j_{min}}^{j_{max}=j_1+j_2} (2j + 1) = (2j_{min} + 1)(j_1 + j_2 - j_{min} + 1) +$$

$$+ (j_1 + j_2 - j_{min} + 1)(j_1 + j_2 - j_{min}) = (j_1 + j_2 - j_{min} + 1)(j_1 + j_2 + j_{min} + 1) =$$

$= (2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ , что выполняется при  $j_{min} = |j_1 - j_2|$ . Таким образом, мы определили возможные значения  $j$ :  $|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2$  - условное "правило треугольника" для сложения моментов; иначе говоря,  $j$  принимает все возможные значения между теми случаями, когда  $\mathbf{J}_1$  и  $\mathbf{J}_2$  параллельны и антипараллельны.

**Пример** (общий спин двух частиц, каждая из которых имеет спин  $\frac{1}{2}$ ): в данном случае  $j_1 = j_2 = \frac{1}{2}$ , поэтому  $0 \leq j \leq 1$ , то есть  $j = 0; 1$ . Состояние системы описывается четырьмя векторами  $|0, 0\rangle, |1, -1\rangle, |1, 0\rangle, |1, 1\rangle$ , один из которых, соответствующий общему спину  $S = 0$ , задаёт *синглетное состояние*, а три других ( $S = 1$ ) - *триплетное состояние* системы частиц.

**Пример** (полный орбитальный момент электрона): в данном случае  $j_1 = l, j_2 = \frac{1}{2}$ . Соответственно,  $j = l \pm \frac{1}{2}$ ;  $m = m_l + m_s \Rightarrow m_l = m - m_s = m \pm \frac{1}{2}$ . Базис несвязанного представления состоит из двух векторов  $\left|l, m - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle, \left|l, m + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle$ . Несложно выписать векторы связанного представления

$$\left|l + \frac{1}{2}, m\right\rangle = \left(l, \frac{1}{2}, m - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \left|l + \frac{1}{2}, m\right\rangle \right) \left|l, m - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle +$$

$$+ \left(l, \frac{1}{2}, m + \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \left|l + \frac{1}{2}, m\right\rangle \right) \left|l, m + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle,$$

$$\left|l - \frac{1}{2}, m\right\rangle = \left(l, \frac{1}{2}, m - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \left|l - \frac{1}{2}, m\right\rangle \right) \left|l, m - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle +$$

$$+ \left(l, \frac{1}{2}, m + \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \left|l - \frac{1}{2}, m\right\rangle \right) \left|l, m + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle.$$

Это орбитальные составляющие векторов состояния электрона в атоме; для того, чтобы сформировать полные векторы, необходимо домножить орбитальные составляющие на радиальные  $R_{nj}(r)$ .

#### 4.6. Механика твёрдого тела.

Как и в классической механике перейдём к системе отсчёта, связанной с твёрдым телом; рассмотрим подробнее преобразование операторов при переходе к системе отсчёта, можно показать, что компоненты оператора момента количества движения, записанные в такой системе координат, будут подчиняться обратным коммутационным соотношениям по сравнению с компонентами, записанными в лабораторной системе отсчёта:  $[J_\alpha, J_\beta] = -i\hbar J_\gamma$ . Обозначая большими буквами координаты в системе отсчёта, связанной с твёрдым телом, запишем функцию Гамильтона  $H = \frac{J_X^2}{2I_X} + \frac{J_Y^2}{2I_Y} + \frac{J_Z^2}{2I_Z}$ ; отсюда  $H = A J_X^2 + B J_Y^2 + C J_Z^2$ . Рассмотрим два частных случая:

1. Шаровой волчок:  $A = B = C$ , поэтому  $H = A J^2$ . Энергия квантована и определяется собственными значениями  $J^2$   $E_l = Bl(l+1)\hbar^2 = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}$ .

2. Симметричный волчок:  $A = B \neq C$   $H = B J^2 + (C - B) J_Z^2$ . Энергия  $E_{lm} = Bl(l+1) - (B - C)m^2\hbar^2$ . При фиксированном значении  $l$  значениям  $\pm m$  соответствует одно и то же значение энергии – образуется *вращательный мультиплет*: набор, состоящий из  $l + 1$  линии,  $l$  из которых двукратно вырождены. При  $B > C$  невырожденный энергетический уровень ( $m = 0$ ) является самым верхним; при  $B < C$  – самым нижним.

В более общем случае асимметричного волчка асимметрию каких-либо двух параметров можно рассматривать как возмущение по отношению к задаче о симметричном волчке; например,  $H = H_0 + V = A J_X^2 + B J_Y^2 + C J_Z^2$ , где  $H_0 = B J^2 + (C - B) J_Z^2$ ,  $V = (A - B) J_X^2$ .

#### 4.7. Общий случай задачи о гармоническом осцилляторе.

Пусть даны операторы  $P, Q$ :  $[Q, P] = i$ ;  $H = \frac{1}{2}(P^2 + Q^2)$ . Решим задачу на собственные значения  $H$ :  $H|\lambda\rangle = \lambda|\lambda\rangle$ .

Введём операторы  $\hat{a}_\pm = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q \mp iP)$ ; очевидно, что  $\hat{a}_\pm^\dagger = \hat{a}_\mp$ .

$$[\hat{a}_-, \hat{a}_+] = \frac{1}{2}[Q + iP, Q - iP] = 1 \Rightarrow \hat{a}_- \hat{a}_+ - \hat{a}_+ \hat{a}_- = 1.$$

Рассмотрим также оператор  $N = \hat{a}_+ \hat{a}_-$ ;  $Q = \frac{1}{2}(\hat{a}_- + \hat{a}_+)$ ,  $P = -\frac{i}{2}(\hat{a}_- - \hat{a}_+)$ ,

$$H = \frac{1}{2}(\hat{a}_- \hat{a}_+ + \hat{a}_+ \hat{a}_-) = \frac{1}{2} + \hat{a}_+ \hat{a}_- = N + \frac{1}{2}.$$

$N \hat{a}_- = \hat{a}_+ \hat{a}_- \hat{a}_- = (\hat{a}_- \hat{a}_+ - 1) \hat{a}_- = \hat{a}_- (\hat{a}_+ \hat{a}_- - 1) = \hat{a}_- (N - 1)$ . Пусть  $|\mu\rangle$  – собственные векторы  $N$ :  $N|\mu\rangle = \mu|\mu\rangle$ ;  $N \hat{a}_- |\mu\rangle = \hat{a}_- (N - 1)|\mu\rangle = \hat{a}_- (\mu - 1)|\mu\rangle = (\mu - 1) \hat{a}_- |\mu\rangle$ . Итак,  $|\nu\rangle = \hat{a}_- |\mu\rangle$  – собственный вектор  $N$ , соответствующий собственному значению  $\mu - 1$ . Заметим, что  $0 \leq \langle \nu | \nu \rangle = \langle \mu | \hat{a}_-^\dagger \hat{a}_- |\mu\rangle = \langle \mu | \hat{a}_+ \hat{a}_- |\mu\rangle = \langle \mu | N |\mu\rangle = \mu \langle \mu | \mu \rangle$ , поэтому  $\mu \geq 0$ . Аналогично рассмотрим  $N \hat{a}_+ = \hat{a}_+ \hat{a}_- \hat{a}_+ = \hat{a}_+ (1 + \hat{a}_+ \hat{a}_-) = \hat{a}_+ (N + 1)$ ;  $N \hat{a}_+ |\mu\rangle = \hat{a}_+ (N + 1)|\mu\rangle = (\mu + 1) \hat{a}_+ |\mu\rangle$ . Таким образом,  $\hat{a}_+^p |\mu\rangle$  – собственные векторы  $N$ , соответствующие собственным значениям  $\mu + p$ , а  $\hat{a}_-^p |\mu\rangle$  – собственные векторы  $N$ , соответствующие  $\mu - p$ . Однако  $\exists n: \mu - n > 0, \mu - (n + 1) < 0$ , что невозможно; значит,  $\hat{a}_-^n |\mu\rangle \neq \vec{0}$ ,  $\hat{a}_-^{n+1} |\mu\rangle = \vec{0}$ , то есть  $\mu - n - 1 + 1 = 0 \Rightarrow \mu = n$ . Между тем, возрастание  $\mu$  под действием оператора  $\hat{a}_+$  неограниченно, поэтому набор собственных векторов  $N$  удобно обозначить как  $|0\rangle, |1\rangle, \dots |n\rangle, \dots$  ( $\langle \nu | \nu \rangle = \mu \langle \mu | \mu \rangle \Rightarrow \hat{a}_- |n\rangle = \sqrt{n} |n - 1\rangle$  ( $|\mu\rangle$  – ортонормированная система векторов). Вводя  $|\tau\rangle = \hat{a}_+ |\mu\rangle$ , находим  $\langle \tau | \tau \rangle = (\mu + 1) \langle \mu | \mu \rangle$ ,  $\hat{a}_+ |n\rangle = \sqrt{n + 1} |n + 1\rangle$ .

Таким образом,  $|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \hat{a}_+^n |0\rangle$ ,  $N |n\rangle = n |n\rangle$ ,  $\lambda = n + \frac{1}{2}$ .

Для того, чтобы перейти к задаче о гармоническом осцилляторе, рассмотрим  $H' = \hbar\omega N$ ,  $P = \frac{1}{\sqrt{m\omega\hbar}}\hat{p}$ ,  $Q = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\hat{q}$ . В этом случае  $H' = \frac{\hat{p}^2}{2m} + m\omega^2 x$  и  $E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)$ , что совпадает с результатом, полученным в 2.4.

Между тем, возможна и совершенно иная интерпретация этой задачи: пусть вектор  $|n\rangle$  описывает состояние  $n$  тождественных частиц, каждая из которых имеет энергию  $\hbar\omega$ . В этом случае вектор  $|0\rangle$  следует трактовать как *состояние вакуума*, характеризующееся энергией  $\frac{1}{2}\hbar\omega$ ;  $\hat{a}_-$  уменьшает число частиц на единицу, то есть является *оператором уничтожения*, тогда как  $\hat{a}_+$  – *оператор рождения*, а оператор  $N$  с собственными числами  $n$  – *оператором числа частиц*.

#### 4.8. Вторичное квантование свободного электромагнитного поля.

Рассмотрим свободное (то есть не содержащее ни токов, ни зарядов) электромагнитное поле. Введём его потенциалы  $\varphi$  и  $\mathbf{A}$ ; тогда  $\mathbf{E} = -\nabla\varphi - \frac{1}{c}\frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t}$ ,  $\mathbf{H} = \text{rot}\mathbf{A}$ . Скалярный потенциал удовлетворяет волновому уравнению  $\Delta\varphi - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2} = 0$  с нулевыми начальными условиями, то есть тождественно равен нулю. По этой причине  $\mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t}$ ;  $\text{div}\mathbf{A} + \frac{1}{c}\frac{\partial\varphi}{\partial t} = \text{div}\mathbf{A} = 0$  – лоренцевское условие калибровки потенциалов. Векторный потенциал  $\mathbf{A}$  также удовлетворяет волновому уравнению  $\Delta\mathbf{A} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\mathbf{A}}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c}\mathbf{j} = 0$ , решение которого может быть записано в виде линейно поляризованных плоских волн (то есть волн, в которых направления векторов  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{H}$  постоянны):

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\alpha} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} (A_{\mathbf{k}\alpha}(t)e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + A_{\mathbf{k}\alpha}^*(t)e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}),$$

где  $\mathbf{k}$  – волновой вектор,  $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}$  – единичный вектор направления поляризации,  $\alpha$  индексирует направления поляризации  $\mathbf{A}$ .

$$\text{div}\mathbf{A} = \sum_{\alpha} \sum_{\mathbf{k}} i \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} (A_{\mathbf{k}\alpha}(t)\mathbf{k}e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} - A_{\mathbf{k}\alpha}^*(t)\mathbf{k}e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}) = 0$$

– для выполнения этого условия требуется, чтобы  $(\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}, \mathbf{k}) = 0$ , – направления поляризации были перпендикулярны к волновому вектору: существуют два независимых взаимно перпендикулярных направления, удовлетворяющих этому требованию, то есть индекс  $\alpha$  пробегает два значения.

Заметим, что с самого начала по  $\mathbf{k}$  производилось суммирование, а не интегрирование – мы заранее считаем волновой вектор квантованным; удобно положить, что потенциал  $\mathbf{A}$  постоянен на гранях куба с рёбром  $L$ :  $\mathbf{A}(x, y, z, t) = \mathbf{A}(x + L, y, z, t) = \mathbf{A}(x, y + L, z, t) = \mathbf{A}(x, y, z + L, t)$ ; имея в виду, что  $\mathbf{k}\mathbf{r} = xk_x + yk_y + zk_z$ , получим  $e^{ik_x L} = e^{ik_y L} = e^{ik_z L} = 1 \Rightarrow$

$$k_{\beta} = \frac{2\pi}{L}n_{\beta}, \quad \beta = \overline{x, y, z}; \quad n_{\beta} \in \mathbb{Z}.$$

Подставим полученный потенциал в волновое уравнение; очевидно, что каждое слагаемое должно удовлетворять этому уравнению, поэтому, сокращая  $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}$  и складывая члены при одинаковых экспонентах, получим  $A_{\mathbf{k}\alpha}''(t) - \mathbf{k}^2 c^2 A_{\mathbf{k}\alpha}(t) = 0$  или  $A_{\mathbf{k}\alpha}'' + \omega_{\mathbf{k}}^2 A_{\mathbf{k}\alpha} = 0$ , где  $\omega_{\mathbf{k}} = c|\mathbf{k}| = ck$ . Решая это обыкновенное дифференциальное уравнение второго порядка, находим  $A_{\mathbf{k}\alpha} = B_{\mathbf{k}}e^{-i\omega_{\mathbf{k}}t}$ , то есть  $\frac{\partial A_{\mathbf{k}\alpha}}{\partial t} = -i\omega_{\mathbf{k}}A_{\mathbf{k}\alpha}$  (в данном случае для удобства даль-

нейших выкладок сохранена всего одна константа, хотя аналогичные построения возможны и в случае общего решения). Определим напряжённости электрического и магнитного полей:

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = \frac{-i}{-c} \sum_{\alpha} \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} (A_{\mathbf{k}\alpha} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} - A_{\mathbf{k}\alpha}^* e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}) = i \sum_{\alpha} \sum_{\mathbf{k}} k \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} (A_{\mathbf{k}\alpha} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} - A_{\mathbf{k}\alpha}^* e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}),$$

$$\mathbf{H} = \text{rot } \mathbf{A} = i \sum_{\alpha} \sum_{\mathbf{k}} [\mathbf{k} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}] (A_{\mathbf{k}\alpha} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} - A_{\mathbf{k}\alpha}^* e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}).$$

Имея в виду, что

$$\int_D e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}} dV = L^3 \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}, \quad \int_D e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\mathbf{r}} dV = 0, \quad \text{а } [\mathbf{k} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}] [\mathbf{k} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha'}] = \mathbf{k}^2 \delta_{\alpha\alpha'},$$

где  $D$  – куб с ребром  $L^3$ , найдём энергию свободного электромагнитного поля внутри  $D$

$$W = \frac{1}{8\pi} \int_D (\mathbf{E}^2 + \mathbf{H}^2) dV = \frac{L^3}{4\pi} \sum_{\alpha} \sum_{\mathbf{k}} k^2 (A_{\mathbf{k}\alpha} A_{\mathbf{k}\alpha}^* + A_{\mathbf{k}\alpha}^* A_{\mathbf{k}\alpha}).$$

Вводя  $a_{\mathbf{k}\alpha} = \left( \frac{kL^3}{2\pi\hbar c} \right)^{\frac{1}{2}} A_{\mathbf{k}\alpha}$ , запишем

$$W = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \mathbf{k}} \hbar \omega_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}\alpha} a_{\mathbf{k}\alpha}^* + a_{\mathbf{k}\alpha}^* a_{\mathbf{k}\alpha}).$$

Теперь легко перейти к квантовомеханическому описанию задачи; вводя операторы  $\hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}$  и требуя выполнения для них коммутационных соотношений

$$[\hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}, \hat{a}_{\mathbf{k}'\alpha'}] = [\hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}^+, \hat{a}_{\mathbf{k}'\alpha'}^+] = 0, \quad [\hat{a}_{\mathbf{k}'\alpha'}, \hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}^+] = \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'},$$

находим гамильтониан системы

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \mathbf{k}} \hbar \omega_{\mathbf{k}} (\hat{a}_{\mathbf{k}\alpha} \hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}^* + \hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}^* \hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}) = \sum_{\alpha, \mathbf{k}} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \left( \hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}\alpha} + \frac{1}{2} \right).$$

Таким образом, мы пришли к обобщённой задаче о гармоническом осцилляторе; оказывается, что энергия поля квантована:  $W = \sum_s \hbar \omega_s \left( n_s + \frac{1}{2} \right)$  – здесь индекс суммирования  $s$  заменяет  $\mathbf{k}, \alpha$ .

Величина  $\hbar \omega_s$  называется квантом электромагнитного поля или *фотоном* – частицей, перемещающейся со скоростью света, а потому обладающей нулевой массой покоя. Операторы  $\hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}$  и  $\hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}^+$  являются операторами уничтожения и рождения фотонов соответственно. Состояние *вакуума* характеризуется энергией  $\varepsilon_0 = \frac{1}{2} \sum_s \hbar \omega_s$ , то есть вакуум не является совсем "пустым"; взаимодействие с вакуумом наблюдалось экспериментально по сдвигу линий в спектре атома водорода – данный эффект называется лэмбовским сдвигом спектральных линий.

#### 4.9. Описание динамических состояний с помощью матрицы плотности.

Оказывается, что далеко не всякое состояние может быть описано с помощью волновой функции; это не противоречит постулату о волновой функции, поскольку введение

функции  $\psi$  по-прежнему возможно, однако она будет зависеть не только от  $\mathbf{r}$  – координат системы. Например, необходимо описать подсистему (характеризующуюся координатами  $\mathbf{r}$ ), являющуюся частью большой системы (координаты  $\mathbf{R}$ ), с которой она постоянно взаимодействует. В этом случае можно ввести волновую функцию  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ , но представить её в виде  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{R})$  уже нельзя, что принципиально усложняет все вычисления. Подобные состояния названы *смешанными* в отличие от *чистых* – допускающих описание с помощью  $\psi(\mathbf{r})$ .

Для описания таких состояний используют так называемую *матрицу плотности*. Перейдём к одномерному случаю:  $x$  – координата исследуемой подсистемы,  $q$  – совокупность координат других частей системы. Определим компоненту матрицы плотности  $\rho(x, x') = \int \Psi^*(q, x')\Psi(q, x)dq = (\Psi, \Psi)_q$ ; очевидно, что введённая таким образом "матрица" является "эрмитовой":  $\rho^*(x', x) = \rho(x, x')$ . Диагональные элементы матрицы плотности задают плотность вероятности для подсистемы, то есть  $\rho(x, x) = \int |\psi(q, x)|^2 dq$ , поэтому  $\forall x \ 0 \leq \rho(x, x) \leq 1$ ,  $\text{tr} \rho = 1$ . Определим среднее значение физической величины  $F$  для подсистемы, то есть предположим, что оператор  $F$  действует на переменные  $x$  и не действует на  $q$ : тогда  $\bar{F} = \iint \Psi^*(q, x) F \Psi(q, x) dq dx = \int (F \rho(x, x'))_{x'=x} dx$ , что является аналогом вычисления следа матрицы  $\mathbb{F}\rho$ .

Таким образом, мы ввели представление динамического состояния систем, являющееся более общим по сравнению с представлением через волновые функции. Чистым состояниям соответствуют матрицы плотности  $\rho(x, x') = \Psi^*(x')\Psi(x)$ . Построим матрицу плотности в формализме Дирака: пусть  $\{|n\rangle\}_n$  – полный ортонормированный набор векторов состояний,  $|a\rangle$  – произвольное состояние. Как известно из 4.1,  $|a\rangle = \sum_n \langle n|a\rangle |n\rangle$ ,  $\langle a| = \sum_n \langle a|n\rangle \langle n|$ ,  $\bar{F} = \langle a|F|a\rangle = \sum_{m,n} \langle a|n\rangle \langle n|F|m\rangle \langle m|a\rangle = \sum_n \langle n|F| \left( \sum_m \langle m| \right) |a\rangle \langle a|n\rangle = \sum_n \langle n|F|a\rangle \langle a|n\rangle = \sum_n \langle n|F\hat{\rho}|n\rangle$ , где введён оператор  $\hat{\rho} = |a\rangle \langle a|$ , называемый *статистическим оператором*. Матрица  $\rho$  этого оператора является матрицей плотности и зависит от выбранного представления, а среднее значение  $F$  вычисляется как  $\bar{F} = \text{tr}(\mathbb{F}\rho)$  – след матрицы инвариантен относительно унитарного преобразования, поэтому инварианты и средние значения всех физических величин.

**Свойства матрицы плотности:** определим элементы матрицы плотности; пусть  $\{|n\rangle\}_n$  – базисная система векторов;  $\hat{\rho}|m\rangle = |a\rangle \langle a|m\rangle = \sum_n \langle n|a\rangle \langle a|m\rangle |n\rangle \Rightarrow \rho_{mn} = \langle n|a\rangle \langle a|m\rangle$ .

Теперь несложно получить ряд свойств матрицы плотности.

1. Эрмитовость:  $\rho_{mn} = \rho_{nm}^*$ .
2.  $\rho_{nn} \geq 0 \ \forall n$  (заметим, что  $\rho_{nn} = \langle n|a\rangle \langle a|n\rangle = |\langle n|a\rangle|^2 \geq 0$ ).
3.  $\text{tr} \rho = 1$  ( $\text{tr} \rho = \sum_n |\langle n|a\rangle|^2 = 1$  как сумма квадратов модулей коэффициентов разложения  $|a\rangle$  по базису векторов  $|n\rangle$ ).

$|a\rangle$  является вектором состояния, а потому удовлетворяет нестационарному уравнению Шредингера  $i\hbar \frac{\partial |a\rangle}{\partial t} = H|a\rangle$ ; домножим это уравнение на  $\langle a|$  слева:  $i\hbar \frac{\partial \langle a|}{\partial t} \langle a| = H|a\rangle \langle a|$ , а затем сопряжём комплексно и сложим с предыдущим:

$$i\hbar \left( \frac{\partial \langle a|}{\partial t} \langle a| + |a\rangle \frac{\partial \langle a|}{\partial t} \right) = H|a\rangle \langle a| - |a\rangle \langle a| H \Leftrightarrow i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [H, \hat{\rho}]$$

– уравнение, описывающее изменение матрицы плотности во времени.

## Предметный указатель

- 3j-коэффициенты, 34
- $\delta$ -функция Дирака, 3
- Адиабатическое приближение, 25, 26
- Бозоны, 33
- Бра-вектор, 27
- Вариационная теорема, 24
- Вариационные методы, 24
- Вариационный принцип, 24
- Векторного сложения коэффициенты, 34
- Вероятности
  - плотность, 4, 8, 9
  - поток, 9
    - уравнение непрерывности, 9
- ВКБ приближение, 19
- Водорода атом, 12–14
- Возмущений теория
  - нестационарная, 22
  - стационарная, 20
    - вырожденный случай, 21
    - невырожденный случай, 20, 21
- Волновая функция, 4
  - импульса, 5
- Волчок
  - асимметричный, 35
  - симметричный, 35
  - шаровой, 35
- Вращательный мультиплет, 35
- Вырождения матрица, 21
- Гамильтона-Якоби уравнение, 15
- Гамильтониан, 8
- Гармонический осциллятор
  - двухмерный, 12
  - одномерный, 11
  - трёхмерный, 12
- Гейзенберга
  - представление, 17
  - уравнение движения, 17
- Гелия атом, основное состояние, 21
- Гильбертово пространство, 2
- Де-Бройля
  - волны, 4
  - гипотеза, 4
- Дисперсия, 6
- Зеемана эффект, 32
- Индекс
  - представления, 27
  - состояния, 27
- Интегралы движения, 9
- Квазиклассическое приближение, 19
- Квантовое число
  - атомное
    - главное, 14
    - магнитное, 13
    - магнитное спиновое, 30
    - орбитальное, 13
    - радиальное, 14
    - спиновое, 30
- Кет-вектор, 27
- Клебша-Гордана коэффициенты, 34
- Коммутатор, 3
  - свойства, 3
- Кронекеровское произведение, 28
- Магнетон Бора, 32
- Материи волны, 4
- Матрица
  - оператора, 28
  - унитарная, 2
  - эрмитова, 2
  - эрмитовски сопряжённая, 2
- Момент
  - магнитный, 32
  - угловой, 28
    - сложение, 33
- Моменты углового оператора, 28
  - собственные значения, 7, 28
- Наблюдаемая, 5
- Неопределённостей соотношение, 6
- Неопределённости принцип, 4
- Непрерывности уравнение, 9, 16
- Ньютона второй закон, 16
- Оператор
  - унитарный, 2
  - эрмитов, 2
    - свойства спектра, 2
    - эрмитовски сопряжённый, 2
- Оператора
  - матрица, 28
  - спектр, 2
    - дискретный, 2
    - непрерывный, 2
  - функция, 3
- Операторов коммутирующих спектр, 2
- Паули
  - матрицы, 30

- уравнение, 32
- Перестановки оператор, 32
- Плотности матрица, 38
- Поля свободного квантование, 36, 37
- Постулат
  - измерения, 5
  - о волновой функции, 4
  - полноты, 5
  - среднего значения, 5
  - суперпозиции, 4
- Потенциальная яма, 10
- Представление, 16
- Проектор, 27
  - полный, 27
- Ритца метод, 24
- Рождения оператор, 36
- Самосогласованного поля приближение, 25
- Симметрия волновой функции, 33
- Собственный дифференциал, 7
- Состояние
  - вакуума, 36
  - основное, 12
  - смешанное, 38
  - стационарное, 9
  - чистое, 38
- Состояние спиновой системы
  - синглетное, 34
  - триплетное, 34
- Спин, 29
- Спиновая функция, 30
- Спинор, 31
- Тензорное произведение, 28
- Тождественные частицы, 32
  - принцип неразличимости, 32
- Уничтожения оператор, 36
- Фазовых интегралов метод, 19
- Фермионы, 33
- Фотон, 37
- Хартри метод, 24
- Числа частиц оператор, 36
- Шредингера
  - представление, 17
  - уравнение
    - классический предел, 15
    - начальные условия, 9
    - нестационарное, 8
    - стационарное, 9
- Штарка эффект, 22
- Эволюции оператор, 17
- Якоби тождество, 3