

§ 11. Матрицы

Предположим для удобства, что рассматриваемая система обладает дискретным энергетическим спектром (все получаемые ниже соотношения непосредственным образом обобщаются и на случай непрерывного спектра). Пусть $\Psi = \sum a_n \Psi_n$ есть разложение произвольной волновой функции по волновым функциям Ψ_n стационарных состояний. Если подставить это разложение в определение (3,8) среднего значения некоторой величины f , то получим

$$\bar{f} = \sum_n \sum_m a_n^* a_m f_{nm}(t), \quad (11,1)$$

где $f_{nm}(t)$ обозначают интегралы

$$f_{nm}(t) = \int \Psi_n^* f \Psi_m dq. \quad (11,2)$$

Совокупность величин $f_{nm}(t)$ со всеми возможными n, m называют *матрицей* величины f , а о каждом из $f_{nm}(t)$ говорят как о *матричном элементе*, соответствующем *переходу* из состояния m в состояние n ¹⁾.

Зависимость матричных элементов $f_{nm}(t)$ от времени определяется (если оператор f не содержит t явно) зависимостью от времени функций Ψ_n . Подставляя для них выражения (10,1), найдем, что

$$f_{nm}(t) = f_{nm} e^{i\omega_{nm}t}, \quad (11,3)$$

где

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

есть *частота перехода* между состояниями n и m , а величины

$$f_{nm} = \int \Psi_n^* f \Psi_m dq \quad (11,5)$$

составляют не зависящую от времени матрицу величины f , которой обычно и приходится пользоваться²⁾.

¹⁾ Матричное представление физических величин было введено *Гейзенбергом* (*W. Heisenberg*) в 1925 г., еще до открытия *Шредингером* волнового уравнения. «Матричная механика» была затем развита *Борном*, *Гейзенбергом* и *Иорданом* (*M. Born, P. Jordan*).

²⁾ В связи с неопределенностью фазового множителя в нормированных волновых функциях (см. § 2) матричные элементы f_{nm} (и $f_{nm}(t)$) тоже определены лишь с точностью до множителей вида $e^{i(\alpha_m - \alpha_n)}$. И здесь эта неопределенность не отражается на физических результатах.

Матричные элементы производной \dot{f} получаются дифференцированием по времени матричных элементов величины f ; это следует непосредственно из того, что

$$\dot{\bar{f}} = \dot{\bar{f}} = \sum_n \sum_m a_n^* a_m \dot{f}_{nm}(t). \quad (11,6)$$

Ввиду (11,3) имеем, таким образом, для матричных элементов f :

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

или (сокращая с обеих сторон временной множитель $e^{i\omega_{nm}t}$) для не зависящих от времени матричных элементов

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

В целях упрощения обозначений в формулах мы выводим ниже все соотношения для не зависящих от времени матричных элементов; в точности такие же соотношения имеют место и для зависящих от времени матриц.

Для матричных элементов комплексно сопряженной с f величины f^* с учетом определения сопряженного оператора получим

$$(f^*)_{nm} = \int \psi_n^* \hat{f}^* \psi_m dq = \int \psi_n^* \hat{f} \psi_m dq = \int \psi_m \hat{f}^* \psi_n dq,$$

т. е.

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

Для вещественных физических величин, которые мы обычно только и рассматриваем, имеем, следовательно,

$$f_{nm} = f_{mn}^* \quad (11,10)$$

(f_{mn}^* стоит вместо $(f_{mn})^*$). Такие матрицы, как и соответствующие им операторы, называют *эрмитовыми*.

Матричные элементы с $n = m$ называют *диагональными*. Эти элементы вообще не зависят от времени, а из (11,10) ясно, что они вещественны. Элемент f_{nn} представляет собой среднее значение величины f в состоянии ψ_n .

Нетрудно получить *правило умножения* матриц. Для этого заметим предварительно, что имеет место формула

$$\hat{f} \psi_n = \sum_m f_{mn} \psi_m. \quad (11,11)$$

Это есть не что иное, как разложение функции $\hat{f} \psi_n$ по функциям ψ_m с коэффициентами, определяемыми согласно общему правилу (3,5). Имея в виду эту формулу, пишем для результата воздействия на функцию ψ_n произведения двух операторов:

$$\hat{f} \hat{g} \psi_n = \hat{f} (\hat{g} \psi_n) = \hat{f} \sum_k g_{kn} \psi_k = \sum_k g_{kn} \hat{f} \psi_k = \sum_{k,m} g_{kn} f_{mk} \psi_m.$$

Поскольку, с другой стороны, должно быть

$$\hat{f}\hat{g}\psi_n = \sum_m (fg)_{mn} \psi_m,$$

то мы приходим к результату, что матричные элементы произведения $\hat{f}\hat{g}$ определяются формулой

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

Это правило совпадает с принятым в математике правилом перемножения матриц: строки первой в произведении матрицы перемножаются со столбцами второй.

Задание матрицы эквивалентно заданию самого оператора. В частности, оно позволяет в принципе определить собственные значения данной физической величины и соответствующие им собственные функции.

Будем рассматривать значения всех величин в некоторый определенный момент времени и разложим произвольную волновую функцию Ψ (в этот момент времени) по собственным функциям гамильтониана, т. е. по не зависящим от времени волновым функциям ψ_m стационарных состояний:

$$\Psi = \sum_m c_m \psi_m, \quad (11,13)$$

где коэффициенты разложения обозначены как c_m . Подставим это разложение в уравнение $\hat{f}\Psi = f\Psi$, определяющее собственные значения и собственные функции величины f . Имеем

$$\sum_m c_m (\hat{f}\psi_m) = f \sum_m c_m \psi_m.$$

Умножим это уравнение с обеих сторон на ψ_n^* и проинтегрируем по dq . Каждый из интегралов $\int \psi_n^* \hat{f}\psi_m dq$ в левой стороне равенства есть соответствующий матричный элемент f_{nm} . В правой же стороне все интегралы $\int \psi_n^* \psi_m dq$ с $m \neq n$ исчезают в силу ортогональности функций ψ_m , а $\int \psi_n^* \psi_n dq = 1$ в силу их нормировки¹⁾:

$$\sum_m f_{nm} c_m = f c_n, \quad (11,14)$$

¹⁾ В соответствии с общим правилом (§ 5) совокупность коэффициентов c_n разложения (11,13) можно рассматривать как волновую функцию в «энергетическом представлении» (причем переменной является индекс n , нумерующий собственные значения энергии). Матрица же f_{nm} играет при этом роль оператора f в этом представлении, действие которого на волновую функцию определяется выражением в левой стороне уравнения (11,14). Формула $f = \sum \sum c_n^* (f_{nm} c_m)$ соответствует тогда общему выражению среднего значения величины через ее оператор и волновую функцию данного состояния.

или

$$\sum_m (f_{nm} - f\delta_{nm})c_m = 0,$$

где

$$\delta_{nm} = \begin{cases} 0, & n \neq m, \\ 1, & n = m. \end{cases}$$

Таким образом, мы получили систему алгебраических однородных уравнений первой степени (с неизвестными c_m). Как известно, такая система обладает отличными от нуля решениями лишь при условии обращения в нуль определителя, составленного из коэффициентов в уравнениях, т. е. при условии

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

Корни этого уравнения (в котором f рассматривается как неизвестное) и представляют собой возможные значения величины f . Совокупность же величин c_m , удовлетворяющих уравнениям (11,14) с f , равным какому-либо из этих значений, определяет соответствующую собственную функцию.

Если в определении (11,5) матричных элементов величины f взять в качестве ψ_n собственные функции этой же величины, то в силу уравнения $f\psi_n = f_n\psi_n$ будем иметь

$$f_{nm} = \int \psi_n^* f \psi_m dq = f_m \int \psi_n^* \psi_m dq.$$

Ввиду ортогональности и нормировки функций ψ_m это дает $f_{nm} = 0$ при $n \neq m$ и $f_{mm} = f_m$. Таким образом, оказываются отличными от нуля только диагональные матричные элементы, причем каждый из них равен соответствующему собственному значению величины f ; о матрице, у которой отличны от нуля лишь эти элементы, говорят, как о приведенной к *диагональному виду*. В частности, в обычном представлении, с волновыми функциями стационарных состояний в качестве функций ψ_n диагональна матрица энергии (а также матрицы всех других физических величин, которые имеют в стационарных состояниях определенные значения). Вообще, о матрице величины f , определенной с помощью собственных функций некоторого оператора \hat{g} , говорят, как о матрице f в представлении, в котором g диагонально. Везде, где это не оговорено особо, под матрицей физической величины мы будем в дальнейшем понимать матрицу в обычном представлении, в котором диагональна энергия. Все, что сказано выше о зависимости матриц от времени, относится, разумеется, только к этому обычному представлению ¹⁾.

¹⁾ Имея в виду диагональность матрицы энергии, легко убедиться в том, что равенство (11,8) есть написанное в матричном виде операторное соотношение (9,2).

С помощью матричного представления операторов можно доказать упомянутую в § 4 теорему: если два оператора коммутируют друг с другом, то они обладают общей полной системой собственных функций. Пусть будут \hat{f} и \hat{g} два таких оператора. Из $\hat{f}\hat{g} = \hat{g}\hat{f}$ и правила умножения матриц (11,12) следует, что

$$\sum_k f_{mk}g_{kn} = \sum_k g_{mk}f_{kn}.$$

Взяв в качестве системы функций ψ_n , с помощью которых вычисляются матричные элементы, собственные функции оператора \hat{f} , будем иметь $f_{mk} = 0$ при $m \neq k$, так что написанное равенство сведется к равенству $f_{mm}g_{mn} = g_{mn}f_{nn}$ или

$$g_{mn}(f_m - f_n) = 0.$$

Если все собственные значения f_n величины f различны, то при всех $m \neq n$ имеем $f_m - f_n \neq 0$, так что должно быть $g_{mn} = 0$. Таким образом, матрица g_{mn} тоже оказывается диагональной, т. е. функции ψ_n являются собственными функциями также и физической величины g . Если же среди значений f_n есть одинаковые (т. е. если есть такие собственные значения, которым соответствуют по несколько различных собственных функций), то соответствующие каждой такой группе функций ψ_n матричные элементы g_{mn} окажутся, вообще говоря, отличными от нуля. Однако линейные комбинации функций ψ_n , соответствующих одному собственному значению величины f , тоже являются ее собственными функциями; можно всегда выбрать эти комбинации таким образом, чтобы обратить в нуль соответствующие недиагональные матричные элементы g_{mn} , и, таким образом, мы и в этом случае получим систему функций, являющихся собственными функциями одновременно для операторов \hat{f} и \hat{g} .

Отметим полезную в приложениях формулу

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

где λ — некоторый параметр, от которого зависит гамильтониан \hat{H} (а с ним и собственные значения энергии E_n). Действительно, продифференцировав уравнение $(\hat{H} - E_n)\psi_n = 0$ по λ и затем умножив его слева на ψ_n^* , получим

$$\psi_n^*(\hat{H} - E_n)\frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} = \psi_n^*\left(\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} - \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda}\right)\psi_n.$$

При интегрировании по dq левая сторона этого равенства обращается в нуль, поскольку

$$\int \psi_n^*(\hat{H} - E_n)\frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} dq = \int \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda}(\hat{H} - E_n)^*\psi_n^* dq$$

ввиду эрмитовости оператора \hat{H} . Правая же сторона дает искомое равенство.

В современной литературе широко применяется система обозначений (введенная Дираком), в которой матричные элементы f_{nm} записываются как ¹⁾

$$\langle n | f | m \rangle. \quad (11,17)$$

Этот символ построен так, что его можно рассматривать как «составленный» из обозначения величины f и символов $|m\rangle$ и $|n\rangle$, обозначающих соответственно начальное и конечное состояния как таковые (вне зависимости от того, в каком представлении используются волновые функции состояний). С помощью этих же символов «составляются» обозначения для коэффициентов разложения волновых функций: если мы имеем полный набор волновых функций, отвечающих состояниям $|n_1\rangle, |n_2\rangle, \dots$, то коэффициенты разложения по ним волновой функции некоторого состояния $|m\rangle$ обозначаются как $\langle n_i | m \rangle$:

$$\langle n_i | m \rangle = \int \psi_{n_i}^* \psi_m dq. \quad (11,18)$$

§ 12. Преобразование матриц

Матричные элементы одной и той же физической величины могут определяться по отношению к различным совокупностям волновых функций. Это могут быть, например, волновые функции стационарных состояний, описывающихся различными наборами физических величин, или волновые функции стационарных состояний одной и той же системы, находящейся в различных внешних полях. В связи с этим возникает вопрос о преобразовании матриц от одного представления к другому.

Пусть $\psi_n(q)$ и $\psi'_n(q)$ ($n = 1, 2, \dots$) — две полные системы ортонормированных функций. Они связаны друг с другом некоторым линейным преобразованием

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

представляющим собой просто разложение функций ψ'_n по полной системе функций ψ_n . Это преобразование можно записать в операторном виде

$$\psi'_n = \hat{S} \psi_n. \quad (12,2)$$

Оператор \hat{S} должен удовлетворять определенному условию для того, чтобы обеспечить ортонормированность функций ψ'_n ,

¹⁾ Мы будем пользоваться в этой книге обоими способами обозначения матричных элементов. Обозначение (11,17) в особенности удобно, когда каждый из индексов надо писать в виде совокупности нескольких букв.