5. С помощью формулы (6.14) вычислите коэффициенты полиномов Чебышева — Эрмита H_3 и H_4.

6. Запишите выражения плотности вероятности для координаты x в случае гармонического осциллятора, находящегося в квантовых состояниях при $n=0$, 1, 2. (Данные возьмите из задачи 4.)

Сравните результаты с плотностью вероятности для классического осциллятора.

Указание. Вероятность обнаружения классической материальной точки на отрезке dx пропорциональна времени нахождения частицы на этом отрезке. Так как

$$dt=\frac{dx}{v}=\frac{dx}{\sqrt{\frac{2}{m}(E-U)}},$$

то

$$dW=\frac{\text{const}}{\sqrt{E-U}}.$$

7. Колебательные подуровни молекулы водорода расположены на расстоянии 0,545 эВ друг от друга. Вычислите энергию нулевых колебаний и частоту колебаний.

Указание. Ознакомьтесь с материалом § 19, п. 5.

ГЛАВА III. МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ И ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Полное и последовательное изучение основных законов квантовой механики и решение большинства ее задач невозможно без специального математического аппарата. Он разобран в данной главе. Мы не стремились к математической строгости и общности освещения затрагиваемых вопросов: они рассмотрены на элементарном уровне и лишь в той мере, которая необходима для понимания следующих глав, где изучается строение атомов и молекул.

§ 7. ЛИНЕЙНЫЕ САМОСОПРЯЖЕННЫЕ ОПЕРАТОРЫ

7.1. Разложение функций в обобщенный ряд и интеграл Фурье. Применение принципа суперпозиции состояний (см. § 2, п. 4) в квантовой механике тесно связано с разложением функций в ряд или интеграл Фурье. Напомним основные математические положения о разложениях функций. Пусть задана функция $\varphi=\varphi(k, x)$, причем k есть дискретно изменяющаяся величина, играющая роль параметра, а под x понимается совокупность трех координат точки пространства. Если значения k пронумеровать в определенном порядке, то можно рассматривать систему функций, в которой функции можно различать по номеру и писать $\varphi_k(x)$ вместо $\varphi(k, x)$, причем $k=1, 2, 3$ и т. д.

Система функций $\varphi_k(x)$ называется ортонормированной, если все функции $\varphi_k(x)$ нормированы на единицу и попарно ортогональны. Условие ортонормированности выражается соотношением

$$\int \varphi_i^*(x)\, \varphi_k(x)\, dx = \delta_{ik},$$

где δ_{ik} — символ Кронекера ($\delta_{ik}=0$ при $i \neq k$ и $\delta_{ik}=1$ при $i=k$).

Система $\varphi_k(x)$ называется полной, если не существует функции, ортогональной ко всем функциям системы и не входящей в эту систему.

Допустим, что в интервале $a<x<b$ задана полная ортонормированная система функций $\varphi_k(x)$. Тогда любая непрерывная однозначная ограниченная и квадратично-интегрируемая в интервале (a, b) функция $\psi(x)$ может быть представлена в виде ряда

$$\psi(x) = \sum_k C_k\, \varphi_k(x), \tag{7.1}$$

где числа C_k определяются формулой

$$C_k = \int_a^b \varphi_k^*(x) \psi(x)\, dx.$$

Они называются коэффициентами Фурье, а ряд (7.1) — обобщенным рядом Фурье. Этот ряд в указанном интервале сходится, и сходится к функции $\psi(x)$ (за исключением конечного числа изолированных точек, к которым относятся точки разрывов непрерывности, концы интервала и др.).

Пусть имеется система функций $\varphi(k, x)$ с непрерывно изменяющимся параметром k. Она называется ортонормированной или нормированной на δ-функцию (сведения о δ-функции приведены в приложении I), если выполняется соотношение

$$\int \varphi^*(k', x)\, \varphi(k, x)\, dx = \delta(k' - k). \tag{7.2}$$

Ортонормированная система $\varphi(k, x)$ называется полной, если не существует функции, ортогональной ко всем функциям системы и не входящей в эту систему.

Произвольную непрерывную и квадратично-интегрируемую функцию $\psi(x)$ можно представить в виде интеграла Фурье:

$$\psi(x) = \int C(k)\, \varphi(k, x)\, dk, \tag{7.3}$$

где коэффициент Фурье $C(k)$ находят по формуле

$$C(k) = \int \varphi^*(k, x)\, \psi(x)\, dx.$$

Интеграл (7.3) для полной системы функций $\varphi(k, x)$ сходится, и сходится к функции $\psi(x)$ (везде, кроме ограниченного числа изолированных точек).

Из математики известны условия полноты системы функций $\varphi(k, x)$:

$$\sum_k \varphi_k^*(x')\, \varphi_k(x) = \delta(x - x'). \tag{7.3 a}$$

Для системы функций с непрерывно изменяющимся параметром k условие приобретает вид

$$\int \varphi^*(k, x')\,\varphi(k, x)\,dk = \delta(x - x'). \tag{7.3 б}$$

В самом деле, подставляя в формально написанное равенство (7.1) коэффициенты Фурье C_k, получаем

$$\psi(x) = \sum_k \int_a^b \varphi_k^*(x')\,\psi(x')\,dx' \cdot \varphi_k(x) = \\ = \int \psi(x') \sum_k \varphi_k^*(x')\,\varphi_k(x)\,dx'.$$

Отсюда для выполнения равенства (7.1) достаточно выполнения условия (7.3 а). (Так же доказывается и условие (7.3 б).)

Можно дать и иную трактовку сходимости разложений (7.1) и (7.3). Равенство (7.1) имеет смысл, т. е. справедливо, если квадратичная погрешность разложения равна нулю:

$$\int_a^b \left| \psi(x) - \sum_k C_k\varphi_k(x) \right|^2 dx = 0.$$

Отсюда немедленно следует достаточное условие справедливости равенства (7.1):

$$\sum_k C_k^* C_k = \int_a^b \psi^*(x)\,\psi(x)\,dx. \tag{7.3 в}$$

Аналогично для разложения (7.3) имеем

$$\int C^*(k)\,C(k)\,dk = \int \psi^*(x)\,\psi(x)\,dx. \tag{7.3 г}$$

Условия (7.3 в) и (7.3 г) также необходимы, т. е. для полной системы функций $\varphi_k(x)$ и непрерывной $\psi(x)$ всегда выполняются.

Установим связь разложений функций с принципом суперпозиции состояний. Пусть $\psi(x)$ есть волновая функция состояния некоторой механической системы. Разложим ее в ряд по функциям $\varphi_k(x)$. На основании равенства (7.1) или (7. 3) состояние ψ может рассматриваться как суперпозиция состояний φ_k (или $\varphi(k, x)$) с вероятностями $C_k^* C_k$ (или плотностью вероятности $C^*(k)\,C(k)$). Такой смысл придается разложению функции состояния в обобщенный ряд или интеграл Фурье: оно выражает суперпозицию состояний.

Как указывалось ранее (§ 2), волновые функции суть комплексные непрерывные однозначные функции от координат и времени. Как правило, они квадратично-интегрируемые, т. е. не только везде ограничены по модулю, но и достаточно быстро убывают до нуля на бесконечности, что и обусловливает возможность их использования для описания связанных состояний микрочастицы в ограниченной (и в большинстве случаев очень малой) области пространства. Но эти же свойства необходимы и для разложений в ряд или интеграл.

В квантовой механике используются и функции, не являющиеся квадратично-интегрируемыми Не удовлетворяет этому условию ψ-функция свободной частицы (§ 3, п. 5) Эта и некоторые другие подобные ей функции фактически не отвечают реальным физическим состояниям, реальным объектам, а описывают сильно идеализированные модели и играют вспомогательную роль. Так, для каждой микрочастицы известна в конечном счете область локализации в пространстве — это может быть атом, молекула, макроскопическое тело и т. д. Локализованной частице соответствует уже ие плоская волна, а волновой пакет, т. е. быстро затухающая и квадратично-интегрируемая функция состояния. В каждом коикретиом случае может быть выяснеиа роль функции, не удовлетворяющей условию квадратичной интегрируемости, и устаиовлеиа ее связь с реальными состояниями.

Изучаемые иилже математические соотношения, в которые входят волновые функции, распространяются не только на квадратично-интегрируемые функции, но и путем соответствующих предельных переходов — на ограниченные (по модулю) функции, необязательно затухающие иа бесконечиости.

Отметим также, что разложение функций состояний в ряд, а также все действия, которые производятся ниже над функциями с помощью операторов физических величин, не затрагивают переменную t — время, т. е. относятся к произвольному, но фиксированному моменту времени. По этой причине время t всегда рассматривается как параметр, а переменные x, y, z — как аргументы ψ-функции.

7.2. Линейные операторы. *Оператор есть символ для обозначения действия или программы действий, которые нужно совершить над некоторой функцией, чтобы получить другую функцию.* Операторы обозначаются большими латинскими буквами со «шляпкой» наверху, например $\widehat{A}$, $\widehat{B}$, ... Если оператор стоит рядом с функцией и слева от нее, то это означает, что он действует на функцию (говорят, применяется к функции или умножается на функцию). В результате получается новая функция тех же переменных:

$$\widehat{A}\,\psi=\varphi.$$

(Функции ψ и φ должны относиться к одному классу функций; невозможен, например, переход от функции действительного переменного к функциям комплексного.)

Программа действий, заключенная в операторе, может быть выражена математическими символами или словами. Укажем примеры:

1) $\widehat{A}=x$ — оператор умножения на переменную x;

2) $\widehat{B}=\frac{\partial}{\partial x}$ — оператор дифференцирования по x;

3) $C=\{$перейти к комплексно-сопряженному выражению$\}$ — оператор комплексного сопряжения.

Результаты действий названных операторов выражаются равенствами

$$1)\ \widehat{A}\varphi=x\varphi; \qquad 2)\ \widehat{B}\varphi=\frac{\partial\varphi}{\partial x}; \qquad 3)\ \widehat{C}\varphi=\varphi^*.$$

Оператор называется ***линейным***, если для него выполняется условие

$$\widehat{L}\,(C_1\varphi_1+C_2\varphi_2)=C_1\widehat{L}\varphi_1+C_2\widehat{L}\varphi_2, \tag{7.4}$$

где φ_1 и φ_2 — некоторые функции, а C_1 и C_2 — постоянные (комплексные) числа. (Число слагаемых $C_k\varphi_k$ неограничено.) Например, операторы дифференцирования и операторы умножения на переменную величину линейны, оператор же возведения в степень не является линейным.

Согласно условию (7.4) постоянные множители можно выносить за знак линейного оператора (и вносить под него), а действие такого оператора дистрибутивно по отношению к сложению функций. Далее используются только линейные операторы.

Символы операторов рассматриваются как самостоятельные математические объекты, над которыми можно производить ряд математических действий: сложение, умножение, возведение в степень, разложение в степенной ряд.

Определим сумму и произведение операторов. Оператор $\widehat{C}$ называется суммой операторов $\widehat{A}$ и $\widehat{B}$, если выполняется равенство

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

Из определения следуют формулы

$$\widehat{C}\varphi=(\widehat{A}+\widehat{B})\,\varphi$$

и

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

Сложение ассоциативно и коммутативно:

$$(\widehat{A}+\widehat{B})+\widehat{C}=\widehat{A}+(\widehat{B}+\widehat{C}),$$
$$\widehat{A}+\widehat{B}=\widehat{B}+\widehat{A}.$$

Оператор $\widehat{C}$ называется произведением операторов $\widehat{A}$ и $\widehat{B}$, если справедливо равенство

$$\widehat{C}\varphi=\widehat{A}\,(\widehat{B}\varphi).$$

Скобки указывают порядок действий. Произведение операторов обозначается так же, как и произведение чисел:

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

Операция умножения в общем случае некоммутативна: $\widehat{A}\widehat{B}\neq\widehat{B}\widehat{A}$.

Операторы, для которых $\widehat{A}\widehat{B}=\widehat{B}\widehat{A}$, называются *коммутирующими*. Оператор $\widehat{A}\widehat{B}-\widehat{B}\widehat{A}$ называется *коммутатором* операторов $\widehat{A}$ и $\widehat{B}$. Он обозначается символом $[\widehat{A},\widehat{B}]$:

$$[\widehat{A},\widehat{B}]=\widehat{A}\widehat{B}-\widehat{B}\widehat{A}.$$

Для коммутирующих операторов $[\widehat{A},\widehat{B}]=0$.

Пример 7.1. **Произведение операторов.**

Если $\widehat{A}=x$ и $\widehat{B}=\frac{\partial}{\partial x}$, то $\widehat{A}\widehat{B}=x\frac{\partial}{\partial x}$, причем $\widehat{A}\widehat{B}\psi=\widehat{A}\,(\widehat{B}\psi)=x\frac{\partial}{\partial x}\psi$.

В то же время $\widehat{B}\widehat{A}=\frac{\partial}{\partial x}x$, поэтому

$$\widehat{B}\widehat{A}\psi=\frac{\partial}{\partial x}(x\psi)=\psi+x\frac{\partial}{\partial x}\psi.$$

Отсюда заключаем, что $\widehat{A}\widehat{B}\neq\widehat{B}\widehat{A}$.

Пример 7.2. **Коммутирующие операторы.**

Если $\widehat{A}=x$ и $\widehat{B}=\frac{\partial}{\partial y}$, то $[\widehat{A},\widehat{B}]\,\varphi=x\frac{\partial\varphi}{\partial y}-\frac{\partial}{\partial y}(x\varphi)=0$.

Операторы перестановочны, т. е. коммутируют.

7.3. Собственные функции и собственные значения операторов. Равенство

$$\widehat{A}\varphi = a\varphi, \tag{7.5}$$

где $\widehat{A}$ — оператор; a — число (в общем случае комплексное); φ — функция, называется *уравнением для собственных функций и собственных значений оператора* (если задан оператор $\widehat{A}$ и требуется найти φ и a). Если функция удовлетворяет рассмотренным выше стандартным требованиям для ψ-функций, то она называется *собственной функцией* оператора $\widehat{A}$, принадлежащей его *собственному значению* a. Совокупность всех собственных значений называется *спектром оператора.* Спектр бывает *дискретным, непрерывным* или *смешанным.*

Решения уравнения (7.5) могут оказаться функциями состояния некоторой механической системы. Поэтому на функции φ либо в процессе решения уравнения (7.5), либо после решения накладываются рассмотренные выше стандартные требования непрерывности, однозначности, ограниченности во всех точках пространства и (не всегда) квадратичной интегрируемости.

Собственное значение называется *вырожденным*, если ему соответствует несколько линейно независимых собственных функций. Кратность вырождения определяется числом таких функций.

Пример 7.3. **Нахождение собственных значений и собственных функций оператора.**

Возьмем оператор $\widehat{A} = \dfrac{d^2}{dx^2}$. Уравнение (7.5) для него имеет вид

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = a\varphi. \tag{7.6}$$

Положим $a = -\omega^2$. Уравнение (7.6) при всех действительных ω имеет два независимых решения: $e^{i\omega x}$ и $e^{-i\omega x}$, удовлетворяющих требованиям однозначности, непрерывности и ограниченности по модулю. Отсюда видно, что спектр оператора $\widehat{A}$ непрерывен и охватывает все отрицательные действительные числа. Каждое собственное значение двукратно вырождено. Заметим, что любая линейная комбинация $C_1e^{i\omega x} + C_2e^{-i\omega x}$ также является собственной функцией оператора $\widehat{A}$, принадлежащей тому же собственному значению: $a = -\omega^2$.

Коммутирующие операторы имеют общую систему собственных функций. Это означает, что любая собственная функция одного оператора является также собственной функцией другого оператора. Например, экспонента $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ является собственной функцией операторов $\dfrac{\partial}{\partial x}$, $\dfrac{\partial}{\partial y}$ и $\dfrac{\partial}{\partial z}$.

7.4. Самосопряженные операторы. Оператор $\widehat{A}$ называется самосопряженным или эрмитовым, если выполняется равенство

$$\int \psi^*(x)\,\widehat{A}\varphi(x)\,dx = \int [\widehat{A}\psi(x)]^*\,\varphi(x)\,dx. \tag{7.7}$$

Здесь ψ и φ — функции, для которых выполнение всех указанных действий в (7.7) имеет смысл.

Пример 7.4. **Самосопряженные операторы.**

Самосопряженными операторами являются, например $\widehat{A} = x$ и $\widehat{A} = i\dfrac{d}{dx}$. Для оператора умножения иа переменную x это очевидно. Для другого оператора имеем

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{A} \varphi dx = i \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \frac{d\varphi}{dx} dx =$$

$$= i\psi^*\varphi \Big|_{-\infty}^{\infty} - i \int_{-\infty}^{\infty} \varphi \frac{d\psi^*}{dx} dx = i\psi^*\varphi \Big|_{-\infty}^{\infty} + \int_{-\infty}^{\infty} \varphi (\hat{A}\psi)^* dx$$

Если допустить, что ψ и φ обращаются в нуль на бескоиечности, то приходим к равенству (7.7).

Самосопряженный оператор может действовать не только иа затухающие в бесконечности функции. Рассмотрим оператор $\hat{A} = i\frac{d}{dx}$ и функции $\psi = e^{ikx}$, $\varphi = e^{iqx}$. Подстаиовка их в правую и левую части равеиства (7.7) дает

$$\int \psi^* \hat{A} \varphi dx = -q 2\pi\delta(q-k),$$

$$\int \varphi (\hat{A}\psi)^* dx = -k 2\pi\delta(k-q).$$

Выполнение символического равенства $q\delta(q-k) = k\delta(k-q)$ свидетельствует о самосопряженности оператора.

Сумма самосопряженных операторов есть самосопряженный оператор. (То же можно сказать о произведении, если операторы коммутируют.)

Примеиение самосопряженных операторов в квантовой механике обусловливается прежде всего тем, что их собственные значения всегда *вещественны*. Пусть выполняется равенство (7.5). Подставим функцию φ вместо ψ в формулу (7.7):

$$\int \varphi^* \hat{A} \varphi dx = \int (\hat{A}\varphi)^* \varphi dx,$$

или

$$a \int |\varphi|^2 dx = a^* \int |\varphi|^2 dx,$$

$$a = a^*.$$

Собственные значения оказались вещественными числами.

Собственные функции эрмитовых операторов *попарно ортогональны*. Пусть φ_1 и φ_2 — собственные функции оператора $\hat{A}$, соответственно принадлежащие разным собственным значениям: a_1 и a_2. Тогда

$$\hat{A}\varphi_1 = a_1\varphi_1, \quad \hat{A}\varphi_2 = a_2\varphi_2.$$

Подставим φ_1 и φ_2 в равенство (7.7) вместо ψ и φ. Получим

$$\int \varphi_1^* \hat{A} \varphi_2 dx = \int (\hat{A}\varphi_1)^* \varphi_2 dx,$$

или

$$a_2 \int \varphi_1^* \varphi_2 dx = a_1 \int \varphi_1^* \varphi_2 dx.$$

Отсюда видно, что

$$\int \varphi_1^* \varphi_2 dx = 0.$$

Поскольку уравнение (7.5) для собственных функций оператора определяет функции с точностью до постоянного множителя, то их можно нормировать на единицу (или, если функции не затухают на бесконечности, нормировать на δ-функцию).

Собственные фуикции самосопряженного оператора, принадлежащие разиым собствениым зиачениям, ортогоиальны друг другу. Было показано, что это справедливо для невырожденных собственных значений. Вырожденные собственные функции, относящиеся к одному и тому же собственному значению, вообще говоря, неортогональны друг другу.

Пусть φ_i — такие фуикции; кратность вырождения равна n. Составим из них n лииейных комбинаций:

$$\psi_k=\sum_i b_{ki}\varphi_i.$$

Функции ψ_k также являются собственными функциями рассматриваемого оператора и принадлежат тому же собствениому значению. Если

$$\widehat{A}\varphi_i=a\varphi_i,$$

то и

$$\widehat{A}\psi_k=a\psi_k.$$

Числа b_{ki} подбирают так, чтобы функции ψ_k были нормироваиы и ортогональны друг другу.

Из сказанного ясно, что собственные функции самосопряженного оператора всегда можно выбрать таким образом, чтобы они образовали ортонормированную систему.

Важнейшей особенностью эрмитовых операторов, обусловливающих их применение в квантовой механике, наряду с вещественностью собственных значений является *полнота системы собственных функций*. Это значит, что в случае дискретного спектра по собственным функциям эрмитового оператора может быть разложена любая функция состояния в обобщенный ряд Фурье. В случае непрерывного спектра разложение производится в интеграл Фурье.

Заметим, что индекс собственной функции оператора, одновременно являющийся индексом его собственного значения, часто есть некоторое квантовое число, входящее в формулу собственного значения (см. пример 7.5). В случае непрерывного спектра он играет роль непрерывного параметра, входящего в собственную функцию (см. функции состояния свободной частицы (3.22)).

Пример 7 5 **Система собствеиных фуикций и собствеиных значеиий оператора.**

Вернемся к системе функций стационарных состояний для микрочастицы в потенциальной яме (§ 5, п 2). Если уравнение (5.4) записать в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi_n}{dx^2}=E_n\psi_n,$$

то оно окажется уравнением для собственных функций ψ_n оператора $-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2}{dx^2}$, принадлежащих различным значениям энергии E_n. Система фуикций (5.7) является полной, и по ней можно разложить любую функцию ψ, ограниченную на иитервале $0\leqslant x\leqslant a$.

Аналогично положение с задачей об осцилляторе (см. § 6). Если уравнение (6.2) записать в виде

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{m\omega^2x^2}{2}\right)\psi_n=E_n\psi_n,$$

то окажется, что ψ_n — собствениые функции оператора, заключенного в скобки, принадлежащие различным значениям энергии E_n. Система функций ψ_n является полной, и по ней может быть разложено общее решение уравнения (6.2).

Из примеров видно, что в стационарных состояниях энергия принимает значения, собственные для некоторого оператора. Забегая вперед, скажем, что определенные значения физической величины — это спектр собственных значений ее оператора.

§ 8. АКСИОМАТИКА КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

8.1. Математический аппарат квантовой механики. В каждой фундаментальной физической теории применяются свои специфические математические средства — математический аппарат. В классической механике это векторы и дифференциальные уравнения, в электродинамике добавляется векторный анализ. В квантовой механике математический аппарат заимствован из математической теории линейных самосопряженных операторов. (С элементами этой теории читатель познакомился в предыдущем параграфе.)

Применение математического аппарата в квантовой механике основано на нескольких постулированных утверждениях; опираясь на них, можно хотя бы в принципе решить все конкретные задачи. В данном параграфе рассматривается часть этих положений, далее по мере необходимости к ним добавится еще несколько постулатов.

Ниже даются такие формулировки, чтобы в дальнейшем их можно было использовать как для изучения одной частицы, так и системы частиц. (Однако в тексте параграфа слово «система» применяется главным образом к простейшему объекту — микрочастице, находящейся во внешнем потенциальном поле. Распространение всех понятий и законов на системы нескольких частиц обсуждается в главе V.)

Обратим внимание читателя на то, что изложение физических теорий, как правило, отличается от чисто дедуктивных математических построений: в них обычно не выделяется минимальный и полный перечень аксиом. Физика всегда апеллирует к опыту и опирается на оптимальную, т. е. наиболее удобную для практики, систему аксиом.

8.2. Операторы и допустимые значения физических величин. Мы уже видели на примере решения простейших задач квантовой механики, что энергия микросистем принимает *дискретные значения*, т. е. определенным образом *квантуется*. Это значит, что использовать для энергии и ряда других физических величин просто вещественные (действительные) числа или векторы, как это делалось в классической механике и электродинамике, нельзя: не все точки числовой оси для энергии допустимы (например, см. задачу о гармоническом осцилляторе). Связь между физической величиной и ее математической моделью устанавливается постулатом: *в квантовой механике основным физическим величинам сопоставляются линейные самосопряженные операторы.*

Обычно оператор обозначается той же буквой, что и величина в классической физике.

Исходным являются операторы координаты и импульса. *Посту-*