

Г л а в а 4

ЭЛЕМЕНТЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

1. До 1925 г. развитие квантовой механики было направлено главным образом на определение энергий стационарных состояний, т. е. на вычисление энергетических уровней. Более старая „теория разделения“ Эпштейна — Шварцшильда давала рецепты для определения уровней энергии, или термов, лишь для систем, движение которых с точки зрения классической механики имело очень частные свойства, а именно было периодическим или по крайней мере почти периодическим.

Гейзенберг, пытавшийся дать точную формулировку принципа соответствия Бора, высказал соображения относительно устранения этого недостатка. Решение было предложено независимо Борном и Йорданом, с одной стороны, и Дираком — с другой. Его сущность заключается в требовании, чтобы в вычислениях появлялись лишь те движения, которые позднее стали рассматриваться как разрешенные с квантовомеханической точки зрения. Проведение этой идеи привело авторов к введению матриц с бесконечным числом строк и столбцов для формального представления координат и импульсов и к формальным вычислениям с „*q*-числами“, удовлетворяющими сочетательному, но не перестановочному законам.

Так, например, выражение для энергии \mathbf{H} линейного осциллятора

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 + \frac{K}{2} \mathbf{q}^2 \quad (4.1)$$

(где m — масса осциллирующей частицы, K — постоянный коэффициент, характеризующий силу, а \mathbf{q} и \mathbf{p} — координата и импульс частицы) получается формальной подстановкой матриц \mathbf{p} и \mathbf{q} вместо импульса \mathbf{p} и координаты \mathbf{q} в гамильтоновой формулировке классического выражения для энергии. Выдвигается требование, чтобы \mathbf{H} была диагональной матрицей. Диагональные элементы H_{nn} дают тогда возможные значения энергии, стационарные уровни системы. С другой стороны, квадраты абсолютных значений элементов q_{nk} матрицы \mathbf{q} пропорциональны вероятности спонтанного перехода из состояния с энергией H_{nn} в состояние с энергией H_{kk} .

Они дают, тем самым, интенсивность линии с частотой $\omega = (H_{nn} - H_{kk})/\hbar$. Все это следует из тех же рассуждений, с помощью которых вводятся матрицы p и q .

Чтобы полностью уточнить задачу, следовало ввести „перестановочное соотношение“ между p и q . Предполагалось, что оно имеет вид

$$pq - qp = \frac{\hbar}{i} 1, \quad (4.2)$$

где \hbar — постоянная Планка, деленная на 2π .

Вычисления с этими величинами (зачастую весьма утомительные) быстро привели к прекрасным и важным результатам, имеющим глубокий смысл. Таким путем стало возможным вычислить в согласии с опытом „правила отбора“ для момента количества движения и ряд „правил сумм“, определяющих относительные интенсивности зеemanовских компонент линии. Для получения этих результатов „теории разделения“ было совершенно недостаточно.

Шредингер пришел к результатам, математически эквивалентным упомянутым выше, на пути, не зависимом от точки зрения Гейзенберга. Его метод имеет глубокое сходство с идеями де-Бройля. Все дальнейшее рассмотрение будет основано именно на шредингеровском подходе.

Рассмотрим многомерное пространство с числом измерений, равным числу координат, необходимых для описания положения системы. Всякое расположение частиц системы соответствует точке в этом многомерном „конфигурационном пространстве“. Эта точка будет двигаться с течением времени по кривой, которая может полностью описывать классически движение системы. Между классическим движением этой точки — изображающей точки в конфигурационном пространстве — и движением волнового пакета, также рассматриваемого в конфигурационном пространстве, имеется фундаментальное соответствие¹⁾, если только принять показатель преломления этих волн равным $[2m(E - V)]^{1/2}/E$. Здесь E — полная энергия системы, а V — потенциальная энергия как функция пространственных координат (конфигурации).

Соответствие заключается в том обстоятельстве, что чем меньше отношение длины волны этого волнового пакета к радиусу кривизны траектории в конфигурационном пространстве, тем точнее волновой пакет будет следовать этой траектории. С другой стороны, если волновой пакет содержит длины волн порядка классического радиуса кривизны траектории в конфигурационном пространстве, между двумя движениями возникают важные различия как следствие интерференции волн.

¹⁾ Данное изложение ближе следует идеям Шредингера, чем это принято в настоящее время. — Прим. перев. издания 1959 г.

Шредингер принимает, что движение изображающей точки в конфигурационном пространстве соответствует движению волн, а не классически вычисленному движению.

Если обозначить скалярную амплитуду волн через ψ , волновое уравнение записывается в виде

$$\frac{E - V}{E^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = \frac{1}{2m_1} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} + \frac{1}{2m_2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2} + \dots + \frac{1}{2m_f} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_f^2}, \quad (4.3)$$

где x_1, x_2, \dots, x_f — координаты частиц рассматриваемой системы, m_1, m_2, \dots, m_f — соответствующие массы и $V(x_1, x_2, \dots, x_f)$ — потенциальная энергия как функция координат отдельных частиц x_1, x_2, \dots, x_f .

Полная энергия системы в явном виде входит в (4.3). С другой стороны, частота или период волн пока еще не определены. Шредингер принимает, что частота волны, связанной с движением системы, имеющей полную энергию E , дается выражением $\hbar\omega = E$. Поэтому он подставляет в (4.3)

$$\psi = \psi_E \exp\left(-i \frac{E}{\hbar} t\right), \quad (4.4)$$

где ψ_E не зависит от t . Таким образом он получает уравнение для определения собственных значений

$$\frac{1}{\hbar^2} (V - E) \psi_E = \frac{1}{2m_1} \frac{\partial^2 \psi_E}{\partial x_1^2} + \frac{1}{2m_2} \frac{\partial^2 \psi_E}{\partial x_2^2} + \dots + \frac{1}{2m_f} \frac{\partial^2 \psi_E}{\partial x_f^2}, \quad (4.5)$$

где ψ_E — функция пространственных координат x_1, x_2, \dots, x_f . Необходимо потребовать, чтобы ψ_E была квадратично интегрируемой, т. е. чтобы интеграл

$$\int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} |\psi_E(x_1, x_2, \dots, x_f)|^2 dx_1 dx_2 \dots dx_f$$

по всему конфигурационному пространству был конечным. В частности, ψ должна обращаться в нуль на бесконечности. Значения E , для которых возможно определение такой функции ψ_E , называются *собственными значениями* уравнения (4.5); они дают возможные значения энергии системы. Соответствующее квадратично интегрируемое решение уравнения (4.5) называется *собственной функцией*, принадлежащей собственному значению E .

Уравнение (4.5) также записывается в виде

$$H\psi_E = E\psi_E, \quad (4.5a)$$

где \mathbf{H} есть линейный оператор (амильтониан, или оператор энергии)

$$\mathbf{H} = -\hbar^2 \left(\frac{1}{2m_1} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{1}{2m_2} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \dots + \frac{1}{2m_f} \frac{\partial^2}{\partial x_f^2} \right) + V(x_1, x_2, \dots, x_f). \quad (4.56)$$

Последний член означает умножение на $V(x_1, x_2, \dots, x_f)$.

Этот оператор преобразует одну функцию координат x_1, x_2, \dots, x_f в другую. Функция ψ в (4.4) удовлетворяет соотношению

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \mathbf{H}\psi. \quad (4.6)$$

Полная энергия системы не входит в явном виде в уравнение (4.6), так что это уравнение применимо в общем случае к любому движению, независимо от энергии системы; оно называется *зависящим от времени уравнением Шредингера*.

Уравнения (4.5) [или (4.5а), (4.5б)] и (4.6) являются основными уравнениями квантовой механики. Последнее из них определяет изменение волновой функции в конфигурационном пространстве со временем. Этому процессу, как мы увидим ниже, приписывается глубокий физический смысл; уравнение (4.5) [или (4.5а), (4.5б)] представляет собой уравнение для определения частоты $\omega = E/\hbar$, энергии E и периодической зависимости волновой функции ψ от времени. В самом деле, (4.5а) следует из (4.6) и предположения, что

$$\psi = \psi_E \exp\left(-i \frac{E}{\hbar} t\right).$$

2. Кратко изложим теперь наиболее важные свойства собственных значений и собственных функций оператора (4.5б). Для этой цели мы прежде всего определим скалярное произведение двух функций φ и g равенством

$$(\varphi, g) = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int \varphi(x_1, \dots, x_f)^* g(x_1, \dots, x_f) dx_1 \dots dx_f = \int \varphi^* g. \quad (4.7)$$

Все простые правила вычислений, изложенные в гл. 3, применимы к этому скалярному произведению. Так, если a_1 и a_2 являются числовыми константами,

$$(\varphi, a_1 g_1 + a_2 g_2) = a_1 (\varphi, g_1) + a_2 (\varphi, g_2)$$

и

$$(\varphi, g) = (g, \varphi)^*.$$

Скалярное произведение (φ, φ) вещественно и положительно; оно обращается в нуль только при $\varphi = 0$. Если $(\varphi, \varphi) = 1$, то φ называется нормированной. Если интеграл

$$(\varphi, \varphi) = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int |\varphi(x_1, \dots, x_f)|^2 dx_1 \dots dx_f = c^2$$

конечен, то φ всегда может быть нормирована путем умножения на некоторую постоянную $[1/c]$ в вышеуказанном случае, так как $(\varphi/c, \varphi/c) = 1$. Две функции ортогональны, если их скалярное произведение равно нулю.

Скалярное произведение, определяемое формулой (4.7), составлено исходя из соображений, что функции $\varphi(x_1, \dots, x_f)$, $g(x_1, \dots, x_f)$ от координат x_1, x_2, \dots, x_f рассматриваются как векторы, компоненты которых пронумерованы (размечены) непрерывными индексами. Функциональный вектор $\varphi(x_1, \dots, x_f)$ определен в f -кратно бесконечномерном пространстве. Каждый набор значений переменных x_1, \dots, x_f , т. е. каждая конфигурация соответствует одному измерению. Тогда скалярное произведение φ и g на векторном языке равно

$$(\varphi, g) = \sum_{x_1, \dots, x_f} \varphi(x_1, \dots, x_f)^* g(x_1, \dots, x_f),$$

что заменяется интегралом (4.7).

Определение линейной зависимости или независимости функций также соответствует понятиям, выведенным из обсуждения векторов. Линейное соотношение

$$a_1 \varphi_1 + a_2 \varphi_2 + \dots + a_k \varphi_k = 0$$

между функциями $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_k$ имеет место, если это уравнение справедливо для всех компонент векторов, т. е. для всех наборов значений x_1, \dots, x_f , при заданных постоянных a_1, a_2, \dots, a_k . Далее, оператор H называется линейным, если соотношение

$$H(a\varphi + bg) = aH\varphi + bHg \quad (4.8)$$

справедливо для всех функций φ и g . Вообще мы будем иметь дело лишь с линейными операторами. Линейные операторы для функций-векторов соответствуют матрицам для обычных векторов. И те и другие преобразуют векторы, к которым они применяются, в другие векторы. Условие линейности (4.8) справедливо для всех матриц. Мы видели, что всякий оператор, который можно применить к конечномерному вектору, эквивалентен матрице¹⁾. Бесконечномерные операторы также имеют матричную форму, но она часто сильно сингулярна.

Например, элементы матрицы q_1 , соответствующей оператору „умножения на x_1 ”, равны

$$(q_1)_{x_1 x_2 \dots x_f; x'_1 x'_2 \dots x'_f} = x_1 \delta_{x_1 x'_1} \delta_{x_2 x'_2} \dots \delta_{x_f x'_f}. \quad (4.E.1)$$

¹⁾ См. гл. 1, стр. 11,

Она преобразует вектор ψ в вектор $q_1\psi$ с компонентами

$$\begin{aligned} q_1\psi(x_1, x_2, \dots, x_f) &= \sum_{x'_1 \dots x'_f} (q_1)_{x_1 \dots x_f; x'_1 \dots x'_f} \psi(x'_1, \dots, x'_f) = \\ &= \sum_{x'_1 \dots x'_f} x_1 \delta_{x_1 x'_1} \delta_{x_2 x'_2} \dots \delta_{x_f x'_f} \psi(x'_1, \dots, x'_f) = x_1 \psi(x_1, \dots, x_f). \end{aligned}$$

Этим вектором является как раз функция $x_1\psi$, в которую ψ превращается операцией „умножения на x_1 “.

Матрица, соответствующая оператору „дифференцирования по x_1 “, обозначается через $(i/\hbar) p_1$, поскольку $(\hbar/i)(\partial/\partial x_1)$ соответствует p_1 :

$$\left(\frac{i}{\hbar} p_1 \right)_{x_1 \dots x_f; x'_1 \dots x'_f} = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta} \left(\delta_{x_1 + \frac{1}{2}\Delta, x'_1} - \delta_{x_1 - \frac{1}{2}\Delta, x'_1} \right) \delta_{x_2 x'_2} \dots \delta_{x_f x'_f} \quad (4.1.2)$$

Она преобразует вектор ψ в

$$\begin{aligned} \sum_{x'_1 \dots x'_f} \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta} \left(\delta_{x_1 + \frac{1}{2}\Delta, x'_1} - \delta_{x_1 - \frac{1}{2}\Delta, x'_1} \right) \delta_{x_2 x'_2} \dots \delta_{x_f x'_f} \psi(x'_1, x'_2, \dots, x'_f) &= \\ &= \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta} \left[\psi\left(x_1 + \frac{1}{2}\Delta, x_2, \dots, x_f\right) - \psi\left(x_1 - \frac{1}{2}\Delta, x_2, \dots, x_f\right) \right], \end{aligned}$$

а это и есть производная ψ по x_1 .

Говорят, что оператор H эрмитов, если $H = H^\dagger$, т. е. если

$$(v, Hw) = (H^\dagger v, w) = (Hv, w)$$

для произвольных векторов v и w . Другими словами, оператор H эрмитов, если он может быть перенесен с одного сомножителя скалярного произведения на другой. Эрмитова природа операторов определяется этим требованием.

Оператор H эрмитов, если для всех функций φ, g , удовлетворяющих определенным условиям (например, квадратичной интегрируемости, из которой следует, что функция обращается в нуль на бесконечности), имеет место равенство

$$(\varphi, Hg) = (H\varphi, g). \quad (4.9)$$

Суммы эрмитовых операторов и произведения последних на вещественные величины снова линейны и эрмитовы. То же справедливо для их степеней, обратных операторов и т. д.

Оператор Гамильтона (4.5б) эрмитов. Чтобы показать это, заметим прежде всего, что умножение на вещественную функцию

$V(x_1, x_2, \dots, x_f)$ приводит к эрмитовому выражению

$$\begin{aligned} (\varphi, Vg) &= \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int \varphi(x_1, \dots, x_f)^* V(x_1, \dots, x_f) \times \\ &\times g(x_1, \dots, x_f) dx_1 \dots dx_f = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int (V(x_1, \dots, x_f) \times \\ &\times \varphi(x_1, \dots, x_f))^* g(x_1, \dots, x_f) dx_1 \dots dx_f = (V\varphi, g). \end{aligned} \quad (4.9a)$$

Оператор $(\hbar/i)(\partial/\partial x_k)$ также эрмитов. Путем интегрирования по частям получаем

$$\begin{aligned} \left(\varphi, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_k} g \right) &= \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int \varphi(x_1, \dots, x_f)^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_k} g(x_1, \dots, x_f) dx_1 \dots dx_f = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int -\frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial x_k} \varphi(x_1, \dots, x_f) \right)^* g(x_1, \dots, x_f) dx_1 \dots dx_f = \\ &= \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_k} \varphi, g \right), \end{aligned} \quad (4.10)$$

поскольку ψ обращается в нуль при $x_k = \pm \infty$ и $i^* = -i$. Поэтому его квадрат $-\hbar^2 \partial^2 / \partial x_k^2$ тоже эрмитов, что может быть показано двукратным интегрированием по частям. Тогда все слагаемые оператора H эрмитовы, так что сам H эрмитов.

Известно, что уравнение для ψ

$$H\psi = E\psi$$

имеет неисчезающие квадратично интегрируемые решения только при определенных значениях E . Значения, для которых такие решения существуют, называются *собственными значениями*; совокупность всех этих собственных значений называется *спектром* оператора H .

Все собственные значения эрмитова оператора вещественны. Если $H\psi_E = E\psi_E$, то скалярное произведение с ψ_E равно

$$(\psi_E, H\psi_E) = (\psi_E, E\psi_E) = E(\psi_E, \psi_E). \quad (4.11)$$

Но в (4.11) $(\psi_E, H\psi_E) = (H\psi_E, \psi_E) = (\psi_E, H\psi_E)^*$. Тогда, поскольку (ψ_E, ψ_E) вещественно, E также должно быть вещественным.

Эрмитов оператор может иметь как *дискретный*, так и *непрерывный* спектры. Собственные значения дискретного спектра являются дискретными числами (число их может быть конечным или бесконечным счетным); соответствующие собственные функции могут быть нормированы [в нашем случае это означает, что интеграл от квадрата ψ_E , т. е. (ψ_E, ψ_E) , конечен], и в дальнейшем

будем предполагать, что они уже нормированы. Собственные функции различаются друг от друга индексами: ψ_E, ψ_F, \dots . Обычно дискретные собственные значения охватывают наиболее интересную часть спектра. Там, где мы до сих пор говорили просто о „собственных значениях“, мы имели в виду дискретные собственные значения.

Решение уравнения для собственных значений, принадлежащее непрерывному спектру $\psi(x_1, x_2, \dots, x_f, E)$, не обладает конечным интегралом от квадрата ψ . Поэтому можно думать, что оно вовсе не принадлежит спектру. Однако, если мы составим так называемый „собственный дифференциал“

$$\int_{E}^{E+\Delta} \psi(x_1, x_2, \dots, x_f; E) dE = \psi(x_1, x_2, \dots, x_f; E, E+\Delta), \quad (4.E.3)$$

это решение становится квадратично интегрируемым, так что может быть нормировано. Это не имело бы места, если E в действительности не принадлежало бы к спектру. Собственный дифференциал (4.E.3) принадлежит интервалу между E и $E+\Delta$. Это показывает, что непрерывный спектр состоит не из точек, а из непрерывных областей. Решения $\psi(x_1, x_2, \dots, x_f, E)$ уравнения для собственных значений называются собственными функциями непрерывного спектра, хотя они и не могут быть нормированы. Они зависят от собственного значения E непрерывным образом; мы обычно вводим E как переменную, а не как индекс для различия разных собственных функций непрерывного спектра. Если непрерывный спектр разделить на определенные малые области длины Δ , то для каждой из них можно определить собственный дифференциал, который (после нормировки) предполагает свойства, все более и более сходные со свойствами собственных функций дискретного спектра, коль скоро Δ становится все меньше и меньше.

Собственные функции, принадлежащие различным собственным значениям дискретного спектра, ортогональны друг другу. Для доказательства заметим, что из $H\psi_E = E\psi_E$ следует, что

$$(\psi_F, H\psi_E) = (\psi_F, E\psi_E), \quad (H\psi_F, \psi_E) = E(\psi_F, \psi_E).$$

Аналогично, из $H\psi_F = F\psi_F$ с учетом вещественности собственных значений имеем

$$(H\psi_F, \psi_E) = (F\psi_F, \psi_E) = F^*(\psi_F, \psi_E) = F(\psi_F, \psi_E).$$

Вычитая, мы видим, что (ψ_E, ψ_F) должно равняться нулю при $E \neq F$. Дискретные собственные функции ортогональны также всем собственным дифференциалам, и собственные дифференциалы орто-

гональны друг другу, если только области, которым они принадлежат, не перекрываются.

Одному и тому же собственному значению, например, дискретного спектра может принадлежать более чем одна линейно независимая собственная функция. Если это имеет место, собственное значение называется „вырожденным“. Любая возможная линейная комбинация собственных функций в случае вырождения также является собственной функцией, принадлежащей тому же самому собственному значению. Из линейного набора собственных функций можно выбрать линейно независимый набор; тогда все собственные функции рассматриваемого собственного значения можно выразить в виде линейных комбинаций собственных функций этого линейно независимого набора. Этот набор можно ортогонализовать, например, с помощью метода Шмидта. Разумеется, процесс выбора остается произвольным; ясно, что метод Шмидта может дать много различных ортогональных систем в зависимости от порядка, в котором берутся собственные функции. Однако в настоящий момент это для нас не существенно.

В дальнейшем мы всегда будем предполагать, что из вырожденных собственных функций каким-либо образом выбран некоторый ортогональный набор. Тогда все собственные функции и собственные дифференциалы образуют *ортогональную систему*. Если ψ и ψ' являются двумя различными произвольными функциями этой системы, то

$$(\psi, \psi') = 0 \quad (4.12)$$

и

$$(\psi, \psi) = 1. \quad (4.12a)$$

Эта ортогональная система является также полной, если только непрерывный спектр разделен на достаточно тонкие участки (т. е. Δ достаточно мало). Другими словами, каждую функцию $\varphi(x_1, \dots, x_f)$, для которой сходится интеграл (φ, φ) , можно разложить в ряд

$$\varphi = \sum_x g_x \psi_x + \sum_E g(E, \Delta) \psi(E, E + \Delta), \quad (4.13)$$

где индекс x пробегает все дискретные собственные значения, и E пробегает значение от нижней границы по всем собственным дифференциалам. Это разложение в ряд справедливо, в действительности, только для бесконечно малых Δ ; поэтому вторая сумма должна быть заменена интегралом

$$\varphi = \sum_x g_x \psi_x + \int g(E) \psi(E) dE, \quad (4.13a)$$

где интегрирование производится по всей области непрерывного спектра. Если собственному значению непрерывного спектра принадлежат несколько линейно независимых собственных функций, то в (4.13а) будет несколько интегралов или даже — если число этих собственных функций бесконечно — один или более двойных или многократных интегралов. С другой стороны, если в рассматриваемой задаче нет непрерывного спектра, второй член в (4.13) и интеграл в (4.13а) опускаются. Составляя скалярное произведение функции ψ_x с (4.13), находим, что коэффициент g_x дается выражением

$$(\psi_x, \varphi) = g_x. \quad (4.14)$$

Аналогичным образом,

$$(\psi(E, E + \Delta), \varphi) = g(E, \Delta). \quad (4.14a)$$

В формальных расчетах непрерывный спектр часто опускается, и вычисления производятся так, как если бы существовал только дискретный спектр. Ясно, к какому изменению приводит существование непрерывного спектра: к суммам добавляются члены с интегралами.

Изложение в этой главе — особенно для случая непрерывного спектра — не является строгим. Строгая теория собственных значений для произвольных эрмитовых операторов была создана¹⁾ незадолго до написания первого (немецкого) издания настоящей книги. Мы резюмировали здесь лишь некоторую часть ее результатов. Строгая теория весьма сложна. Однако она может быть использована почти без изменений в изложенной здесь форме²⁾.

¹⁾ J. V. Neumann, Math. Ann., 102, 49 (1924).

²⁾ Теория спектрального разложения эрмитовых (точнее, „самосопряженных“) операторов дана в книге: M. H. Stone, Linear Transformations in Hilbert Space, New York, 1932. Несколько более краткое изложение содержится в книге: F. Riesz, B. Sz-Nagy, Functional Analysis, New York, 1955.