

Семинар 1. Общее введение.

Побойко Игорь

10 сентября 2016

С чем квантовая механика работает?

Обсудим с технической точки зрения, с какими объектами оперирует квантовая механика. Большую часть свойств мы просто постулируем, а затем будем исследовать физические выводы, следующие из построенной теории.

- Состояние системы полностью¹ описывается волновой функцией $|\psi\rangle$ (кет-вектор). Волновая функция представляет собой вектор — элемент гильбертового пространства $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$. Волновые функции, отличающиеся на произвольную комплексную константу, отвечают одной и той же физической системе.

Гильбертово пространство — это обобщение евклидова пространства на бесконечномерный случай. Напомним, что евклидово пространство — это линейное пространство (над комплексными числами $\mathbb{C}$) с определённым на нём скалярным произведением. Скалярное произведение волновых функций $|\chi\rangle$ и $|\psi\rangle$ обозначается как $\langle\chi|\psi\rangle$. Вектор $\langle\chi| = (|\chi\rangle)^\dagger$ представляет собой эрмитово сопряжение вектора $|\chi\rangle$ (в конечномерном случае это представляет собой комплексное сопряжение и транспонирование). Для удобства, ниже мы будем считать что волновая функция нормирована на единицу, то есть $\langle\psi|\psi\rangle = 1$.

Структура этого гильбертового пространства (базис, размерность, и т.п.) определяется исключительно физической постановкой задачи (точно так же, как в классической физике определяется конфигурационное, или фазовое, пространство).

- Каждой физической величине O (*наблюдаемой*; это может быть энергия, импульс, или что угодно) соответствует линейный оператор $\hat{O}$, действующий на этом гильбертовом пространстве. Этот оператор должен быть эрмитовым и самосопряжённым² $\hat{O} = \hat{O}^\dagger$.

Оператор $\hat{O}^\dagger$ называется эрмитово сопряжённым к $\hat{O}$, если

$$\forall |\psi\rangle, |\chi\rangle \in \mathcal{H} \mapsto \langle\chi|\hat{O}|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{O}^\dagger|\chi\rangle^* = \langle\hat{O}^\dagger\chi|\psi\rangle$$

В случае конечномерного пространства, эрмитово сопряжение представляет собой транспонирование и комплексное сопряжение соответствующей матрицы.

Спектр эрмитовым операторов состоит из вещественных чисел (пока что мы будем считать спектр дискретным; случай непрерывного спектра мы разберём ниже); собственные вектора, соответствующие различным собственным числам, ортогональны³. Эти собственные вектора можно выбрать ортонормированными, и кроме того, они образуют полный набор⁴. Это выражается в так соотношениях ортогональности и полноты:

$$\langle o_n | o_m \rangle = \delta_{nm}, \quad \sum_n |o_n\rangle \langle o_n| \equiv \hat{\mathbb{I}}$$

Заметим, что $\hat{\mathbb{P}}_n = |o_n\rangle \langle o_n|$ представляет собой проектор на собственный вектор $|o_n\rangle$.

- Коэффициенты разложения произвольной волновой функции по базису собственных векторов наблюдаемой $\hat{O}$, $|\psi\rangle = \sum_n c_n |o_n\rangle$ называют амплитудами вероятности. При этом $|c_n|^2$ дают вероятность, что при измерении⁵ величины $\hat{O}$ будет получено значение o_n (тут мы уже предполагаем волновую функцию нормированной на единицу, так что $\langle\psi|\psi\rangle = \sum_n |c_n|^2 = 1$).

¹Это верно для замкнутых систем; для систем, которые взаимодействуют с другими системами, описание на языке волновых функций оказывается невозможным. Для описания таких систем используется формализм матриц плотности, с которым мы познакомимся позже.

²Понятия *эрмитовости* и *самосопряжённости* часто совпадают, но иногда могут различаться; и иногда это проявляется при решении конкретных задач, смотри сноску 4. На самом деле, достаточно существование *самосопряжённого расширения*. Подробнее можно прочитать в [Галицкий, задача 1.29].

³Доказательство этих утверждений тривиально, и любопытному читателю это предлагается сделать самому

⁴Для конечномерных операторов это следует из курса линейной алгебры. Для бесконечномерных операторов это утверждение нетривиально, и математики при определённых условиях умеют это доказывать. Мы же примем на веру, что в «хороших» случаях всё работает «как надо».

⁵Про измерения, и «проблемы» интерпретации квантовой механики (на самом деле, проблем никаких нет), можно посмотреть лекцию Коулмэна «Quantum Mechanics in Your Face», а также прочитать [ЛЛ, пар. 7 «Волновая функция и измерения»].

Коэффициенты разложения можно найти тривиальной процедурой, используя соотношение полноты базиса:

$$|\psi\rangle = \hat{\mathbb{I}}|\psi\rangle = \sum_n |o_n\rangle \langle o_n|\psi\rangle \Rightarrow c_n = \langle o_n|\psi\rangle$$

Величина $\bar{O} = \langle O \rangle \stackrel{\text{def}}{=} \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = \sum_n |c_n|^2 o_n$ представляет собой просто среднее значение физической величины O в данном состоянии. Таким образом, если взять *ансамбль* систем, описываемых одинаковыми волновыми функциями $|\psi\rangle$, то в результате измерений величины O будут получаться различные значения из набора $\{o_n\}$. После измерения система проецируется на собственное подпространство, соответствующее измеренной величине o_n ($|\psi\rangle \mapsto \hat{\mathbb{P}}_n |\psi\rangle$; учтите, что в результате такой процедуры волновую функцию полезно заново отнормировать на 1). Под «средним» имеется в виду стандартное статистическое среднее в смысле усреднения по такому ансамблю.

- Временная эволюция задаётся с помощью самосопряжённого оператора $\hat{H}$, называемого гамильтонианом, и задаётся уравнением Шрёдингера:

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle}$$

То, что это уравнение первого порядка (в отличие от, например, классической механики — уравнение Ньютона представляет собой уравнение второго порядка), связано с первым утверждением ($|\psi\rangle$ полностью характеризует состояние системы). То, что это уравнение — линейное, выражает собой *принцип суперпозиции*. Наличие i в этом уравнении отражает тот факт, что оно должно сохранять нормировку волновой функции $\langle \psi | \psi \rangle = \text{const}$. Оператор $\hat{H}$ самосопряжённый, и тем самым соответствует физической наблюдаемой величине — энергии.

Сохраняющиеся величины Сразу рассмотрим эволюцию среднего от некой физической величины $\langle O(t) \rangle \equiv \langle \psi(t) | \hat{O} | \psi(t) \rangle$. Согласно УШ:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle O(t) \rangle = \langle \psi(t) | \hat{O} \hat{H} - \hat{H} \hat{O} | \psi(t) \rangle \equiv \left\langle [\hat{O}, \hat{H}] \right\rangle,$$

где под $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ обозначается *коммутатор* двух величин A и B . Отсюда следует, что если величина *коммутирует* с гамильтонианом, то её среднее значение сохраняется. В частности, очевидным образом, гамильтониан коммутирует сам с собой; поэтому в квантовой механике энергия является сохраняющейся величиной⁶.

Пример двухуровневой системы. Молекула аммиака NH_3 ⁷.

Будем рассматривать молекулу аммиака (представляющую собой неправильный тетраэдр с тремя молекулами водорода H в основании, и молекулой азота N в вершине) забыв на время о её поступательном или вращательном движении (квантовая механика часто позволяет так делать). Эта молекула допускает два различных состояния, которые получаются друг из друга операцией зеркального отражения молекулы относительно плоскости атомов водорода; мы будем их называть $|\uparrow\rangle$ и $|\downarrow\rangle$, и они будут образовывать базис нашего гильбертова пространства для данной задачи.

Из симметрии задачи естественно, что энергия этих состояний одинакова: $E_0 = \langle \uparrow | \hat{H} | \uparrow \rangle = \langle \downarrow | \hat{H} | \downarrow \rangle$; в силу эрмитовости гамильтониана, общий его вид — следующий:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_0 & \Delta \\ \Delta^* & E_0 \end{pmatrix}$$

(для удобства тут и ниже мы будем считать $\Delta \in \mathbb{R}$). Собственные числа дают спектр возможных значений энергии; он даёт:

$$E_1 = E_0 - \Delta \Rightarrow |\psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

$$E_2 = E_0 + \Delta \Rightarrow |\psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Из уравнения Шрёдингера следует, что эволюция собственных векторов тривиальна: $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_n(t)\rangle = \hat{H} |\psi_n(t)\rangle = E_n |\psi_n\rangle \Rightarrow |\psi_n(t)\rangle = |\psi_n\rangle e^{-iE_n t/\hbar}$. Рассмотрим теперь эволюцию состояния $|\psi(0)\rangle = |\uparrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle)$. В силу принципа суперпозиции, можно записать:

⁶Этим и обусловлен выбор физической интерпретации $\hat{H}$ как оператора энергии; действительно, из классической физики — теоремы Нётер — известно, что сохраняющаяся физическая величина, связанная с инвариантностью по отношению к временным трансляциям — это энергия. Если же гамильтониан будет явно зависеть от времени $\hat{H} = \hat{H}(t)$, то, очевидным образом, эта инвариантность будет нарушена и энергия сохраняться не будет.

⁷Эта классическая задача обсуждается в не менее классической книге [ФЛФ, глава 7 «Аммиачный мазер»].

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_1(t)\rangle + |\psi_2(t)\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(e^{-iE_1 t/\hbar} |\psi_1\rangle + e^{-iE_2 t/\hbar} |\psi_2\rangle \right)$$

Вероятность, что через время t частица будет обнаружена в исходных состояниях даётся:

$$P_{\uparrow}(t) = |\langle \uparrow | \psi(t) \rangle|^2 = \left| \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle \psi_1 | + \langle \psi_2 |) \frac{1}{\sqrt{2}} \left(e^{-iE_1 t/\hbar} |\psi_1\rangle + e^{-iE_2 t/\hbar} |\psi_2\rangle \right) \right|^2 = \cos^2 \frac{\Delta t}{\hbar}$$

$$P_{\downarrow}(t) = |\langle \downarrow | \psi(t) \rangle|^2 = \left| \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle \psi_1 | + \langle \psi_2 |) \frac{1}{\sqrt{2}} \left(e^{-iE_1 t/\hbar} |\psi_1\rangle + e^{-iE_2 t/\hbar} |\psi_2\rangle \right) \right|^2 = \sin^2 \frac{\Delta t}{\hbar}$$

За счёт существования оффдиагонального матричного элемента Δ , «перемешивающего» состояния $|\uparrow\rangle$ и $|\downarrow\rangle$, возникает туннелирование между этими двумя состояниями (величина Δ часто носит название туннельного матричного элемента). Это явление носит название осцилляций Раби.

У молекулы аммиака имеется ненулевой дипольный момент d , который, в силу симметрии, разный в состояниях $|\uparrow\rangle$ и $|\downarrow\rangle$. При включении статического электрического поля $\mathcal{E}$, энергия этих состояний модифицируется, и гамильтониан теперь представляет собой:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_0 + d\mathcal{E} & \Delta \\ \Delta & E_0 - d\mathcal{E} \end{pmatrix}$$

Спектр этого гамильтониана даётся $E_{1,2} = E_0 \pm \sqrt{\Delta^2 + (d\mathcal{E})^2}$; тем самым, включение электрического поля увеличивает энергетическое расщепление этих уровней.

Состояния непрерывного спектра

Часто операторы, соответствующие физическим величинам, обладают не дискретным спектром, а непрерывным. Примером такой системы может являться электрон, а исследуемая физическая величина — например, его координата x . В таком случае, соотношения, написанные выше для случая дискретного спектра, модифицируются.

- Собственные состояния определяются согласно $\hat{x} |x_0\rangle = x_0 |x_0\rangle$.
- Разложение произвольной волновой функции выглядит в общем случае согласно:

$$|\psi\rangle = \int \psi(x) |x\rangle dx, \quad \psi(x) = \langle x | \psi \rangle$$

- Состояния непрерывного спектра невозможно нормировать на единицу; вместо этого их нормируют на δ -функцию; соотношение полноты тоже модифицируется:

$$\langle x | x' \rangle = \delta(x - x'), \quad \int dx |x\rangle \langle x| = \hat{\mathbb{I}}$$

- Величина $|\psi(x)|^2 dx$ даёт вероятность обнаружить значение величины $\hat{x}$ в элементе dx непрерывного спектра; так что $|\psi(x)|^2$ даёт плотность такой вероятности.

Обратим внимание, что координатный базис ничем не выделен.

Координатный базис, трансляции и оператор импульса Часто работают с волновой функцией в координатном представлении. Например, в таком случае скалярное произведение записывается следующим образом:

$$\langle \chi | \psi \rangle \equiv \langle \chi | \underbrace{\int dx |x\rangle \langle x|}_{=\hat{\mathbb{I}}} | \psi \rangle = \int dx \chi^*(x) \psi(x)$$

Действие оператора координаты записывается следующим образом:

$$\hat{x} \psi(x) \underset{def}{=} \langle x | \hat{x} | \psi \rangle = x \psi(x)$$

Определим оператор трансляции на вектор a в этом базисе следующим образом:

$$\hat{T}_a |x\rangle \underset{def}{=} |x - a\rangle \Rightarrow \hat{T}_a^\dagger = \hat{T}_{-a}, \quad \hat{T}_a \hat{T}_a^\dagger = \hat{T}_a^\dagger \hat{T}_a = \hat{T}_{-a} \hat{T}_a = \hat{\mathbb{I}}$$

(то есть, вообще говоря, этот оператор неэрмитов). В таком случае:

$$\hat{T}_a \psi(x) \stackrel{\text{def}}{=} \langle x | \hat{T}_a | \psi \rangle = \langle T_a^\dagger x | \psi \rangle = \langle x + a | \psi \rangle = \psi(x + a)$$

Используя разложение в ряд Тейлора, заметим следующее явное представление для оператора трансляции⁸:

$$\hat{T}_a \psi(x) \equiv \psi(x + a) = \psi(x) + a \cdot \psi'(x) + \frac{1}{2} a^2 \psi''(x) + \dots = \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(a \frac{\partial}{\partial x} \right)^n \right] \psi(x) = e^{a \frac{\partial}{\partial x}} \psi(x) \Rightarrow \hat{T}_a = e^{a \frac{\partial}{\partial x}}$$

Для того, чтобы построить координатное представление оператора импульса, необходимо вспомнить, что импульс — сохраняющаяся величина, соответствующая симметрии по отношению к пространственным трансляциям. Инвариантность гамильтониана по отношению к трансляциям математически выражается в следующем виде:

$$\langle \chi | \hat{H} | \psi \rangle \equiv \int dx \chi^*(x) \hat{H} \psi(x) \equiv \int dx \chi^*(x + a) \hat{H} \psi(x + a) = \langle \chi | \hat{T}_a^\dagger \hat{H} \hat{T}_a | \psi \rangle \Rightarrow \hat{H} = \hat{T}_a^\dagger \hat{H} \hat{T}_a \Leftrightarrow [\hat{H}, \hat{T}_a] = 0$$

В частности, для инфинитезимальных a следует, что $[\hat{H}, \frac{\partial}{\partial x}] = 0$. Таким образом, из трансляционной инвариантности следует сохранение новой величины; тут можно почувствовать, что эта величина обязана быть связана с импульсом системы. Во-первых, необходимо проверить её эрмитовость:

$$\langle \chi | \frac{\partial}{\partial x} | \psi \rangle = \int dx \chi^*(x) \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) = \chi^*(x) \psi(x) \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int dx \frac{\partial}{\partial x} \chi^*(x) \psi(x) = - \left\langle \frac{\partial}{\partial x} \chi | \psi \right\rangle \Rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^\dagger = - \frac{\partial}{\partial x}$$

Это значит, что этот оператор — антиэрмитов. Чтобы сделать его эрмитовым, достаточно домножить на $\pm i\hbar$ (выбор константы и знака произволен; мы выбрали так, чтобы получить правильный результат по размерности). Таким образом,

$$\hat{p} \psi(x) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi(x)$$

Замечание (теория групп) Совокупность всех трансляций $\hat{T}_a$ представляет собой *группу Ли* симметрий данной задачи; а действие этих операторов в $\mathcal{H}$ представляет собой *представление* этой группы. Из такой непрерывной симметрии следует, что *генераторы* этой группы Ли будут представлять собой физические сохраняющиеся величины. Это — общее утверждение, которое в дальнейшем позволит нам вывести также и операторы орбитального момента, которые связаны с группой Ли трёхмерных вращений $SO(3)$.

Спектр оператора импульса, импульсное представление квантовой механики У оператора импульса спектр непрерывный, как и у оператора координаты: $\hat{p} |p\rangle = p |p\rangle$. Определим эти состояния в координатном представлении:

$$\psi_p(x) \equiv \langle x | p \rangle \Rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi_p(x) = p \psi_p(x) \Rightarrow \psi_p(x) = e^{ipx/\hbar} = \langle x | p \rangle$$

Такие собственные состояния оператора импульса представляют собой плоские волны и называются *волнами Де-Бройля*. Эти состояния нужно нормировать; в нашем случае нормировка следующая:

$$\langle p | p' \rangle = \int dx \langle p | x \rangle \langle x | p' \rangle = \int dx \psi_p^*(x) \psi_{p'}(x) = \int dx e^{i(p' - p)x/\hbar},$$

что является одним из представлений дельта-функции. Тем самым, поскольку мы знаем, что базис этот полный (это следует из общих принципов, изложенных в первой части), то соотношение полноты записывается следующим образом:

$$\langle p | p' \rangle = 2\pi\hbar \delta(p - p'), \quad \hat{\mathbb{I}} = \int \frac{dp}{2\pi\hbar} |p\rangle \langle p|$$

Эти соотношения чуть отличаются от записанных выше на примере координатного базиса; они оказываются чуть более удобными, и это проявится в виде аналогии с преобразованием Фурье. Импульсное представление в некоторых задачах бывает удобным, и не стоит пренебрегать его существованием. Напоследок, запишем способ перехода от одного представления к другому:

$$\begin{cases} \psi(p) & \equiv \langle p | \psi \rangle = \int dx \langle p | x \rangle \langle x | \psi \rangle \equiv \int dx e^{-ipx/\hbar} \psi(x) \\ \psi(x) & \equiv \langle x | \psi \rangle = \int \frac{dp}{2\pi\hbar} \langle x | p \rangle \langle p | \psi \rangle = \int \frac{dp}{2\pi\hbar} e^{ipx/\hbar} \psi(p) \end{cases}$$

Таким образом, переход от координатного представления реализуется просто преобразованием Фурье.

⁸В общем случае функция от оператора может быть определена действием на базисные вектора этого оператора: $f(\hat{O}) |o_n\rangle = f(o_n) |o_n\rangle$; также можно определять её через разложение в ряд, как было, например, с матричной экспонентой в курсе дифференциальных уравнений

Список литературы

- [ЛЛ] Ландау, Лифшиц, курс теоретической физики, том 3 «Квантовая механика (нерелятивистская теория)», 5-е изд. (2002)
- [Галицкий] Галицкий В.М., «Задачи по квантовой механике. Часть 1», 3-е изд. (2001)
- [ФЛФ] Фейнман, Лейтон, Сэндс, Фейнмановские лекции по физике, тома 8-9 «Квантовая механика»