



А. С. Давыдов

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

bhv®



А. С. Давыдов

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

**3-е издание,
стереотипное**

Допущено Научно-методическим советом по физике
Министерства образования и науки Российской Федерации
в качестве учебного пособия для студентов университетов
и технических вузов

Санкт-Петербург
«БХВ-Петербург»
2011

УДК 530.145(075.8)

ББК 22.1я73

Д13

Давыдов А. С.

Д13 Квантовая механика: учеб. пособие. — 3 изд., стереотипное. —
СПб.: БХВ-Петербург, 2011. — 704 с.: ил. —
(Учебная литература для вузов)

ISBN 978-5-9775-0548-2

Даны физические основы и математический аппарат нерелятивистского и квазирелятивистского движения частицы во внешнем поле, основы квантовой теории систем взаимодействующих одинаковых частиц и приложения теории к описанию различных явлений. Значительное место уделено теории представлений, теории канонических преобразований, теории рассеяния и квантовых переходов. Изложены методы описания квантовых систем с помощью представления чисел заполнения, функций Грина и матрицы плотности, а также основы квантовой теории необратимых процессов и теории когерентных состояний. Подробно рассмотрены важные канонические преобразования Боголюбова — Тябликова и вопросы взаимодействия электромагнитного излучения с веществом.

Для студентов университетов и технических вузов

УДК 530.145(075.8)

ББК 22.1я73

ISBN 978-5-9775-0548-2

© Давыдова Н. А., 2010

© Оформление, издательство "БХВ-Петербург", 2010

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|-----------|
| Предисловие ко второму изданию | 8 |
| Из предисловия к первому изданию | 9 |
| ГЛАВА I. Основные понятия квантовой механики..... | 11 |
| § 1. Введение..... | 11 |
| § 2. Волновая функция свободно движущейся частицы..... | 15 |
| § 3. Принцип суперпозиции состояний. Волновой пакет..... | 17 |
| § 4. Статистическое толкование волновой функции..... | 20 |
| § 5. Свободная частица в ограниченном объеме пространства..... | 23 |
| § 6. Вычисление средних значений координаты и импульса..... | 24 |
| § 7. Операторы физических величин..... | 27 |
| § 8. Собственные функции и собственные значения операторов..... | 83 |
| § 9. Свойства собственных функций операторов, имеющих дискретный спектр..... | 39 |
| § 10. Свойства собственных функций операторов, имеющих непрерывный спектр..... | 43 |
| § 11. Условия, при которых несколько физических величин могут иметь определенные значения в рдном состоянии..... | 47 |
| § 12. Методы определения состояний квантовых систем..... | 49 |
| § 13. Соотношение неопределенностей для физических величин..... | 53 |
| § 14*. Описание состояний с помощью матрицы плотности..... | 59 |
| ГЛАВА II. Изменение квантовых состояний с течением времени..... | 66 |
| § 15. Волновое уравнение Шредингера..... | 66 |
| § 16. Стационарные состояния..... | 69 |
| § 17. Изменение средних значений физических величин с течением времени..... | 74 |
| § 18*. Интегралы движения и условия симметрии..... | 77 |
| § 19*. Теория групп и квантовая механика..... | 85 |
| § 20*. Изменение с течением времени состояний, описываемых матрицей плотности..... | 89 |
| ГЛАВА III. Связь квантовой механики с классической механикой..... | 91 |
| § 21. Предельный переход от квантовой механики к классической..... | 91 |
| § 22. Квазиклассическое приближение..... | 93 |
| § 23*. Правила квантования Бора — Зоммерфельда..... | 96 |
| § 24. Прохождение через потенциальный барьер. Движение, частицы над потенциальным барьером и потенциальной ямой..... | 101 |

| | |
|--|------------|
| ГЛАВА IV. Простейшие применения квантовой механики..... | 108 |
| § 25. Частица в прямоугольной потенциальной яме | 108 |
| § 26. Гармонический осциллятор..... | 119 |
| ГЛАВА V. Элементарная теория представлений | 124 |
| § 27. Различные представления вектора состояния..... | 124 |
| § 28. Различные представления операторов..... | 131 |
| § 29. Определение собственных функций и собственных значений операторов, задаваемых в виде матриц | 138 |
| § 30. Общая теория унитарных преобразований | 141 |
| § 31. Унитарные преобразования, соответствующие изменению состояния с течением времени | 144 |
| § 32. Представление чисел заполнения для гармонического осциллятора | 150 |
| § 33. Представление чисел заполнения для колебаний атомов в одномерном кристалле | 159 |
| ГЛАВА VI. Движение частицы в поле центральных сил..... | 163 |
| § 34. Общие особенности движения частицы в поле сферической симметрии | 163 |
| § 35. Свободное движение с определенным значением орбитального момента | 166 |
| § 36. Движение в сферически симметричной прямоугольной потенциальной яме..... | 168 |
| § 37. Сферически симметричная потенциальная яма с квадратичной зависимостью от радиуса..... | 171 |
| § 38. Движение в кулоновском поле. Дискретный спектр..... | 176 |
| § 39. Движение в кулоновском поле. Непрерывный спектр..... | 181 |
| § 40*. Оператор момента количества движения..... | 182 |
| § 41. Векторное сложение двух моментов количества движения..... | 185 |
| § 42*. Векторное сложение трех моментов. Коэффициенты Рака | 189 |
| § 43*. Преобразование собственных функций операторов моментов при вращениях координатных осей | 192 |
| § 44*. Обобщенные сферические функции как собственные функции оператора момента | 198 |
| § 45. Вращение твердого тела. Симметричный волчок | 204 |
| § 46. Вращение твердого тела. Асимметричный волчок | 206 |
| ГЛАВА VII. Приближенные методы вычисления собственных значений и собственных функций операторов | 211 |
| § 47. Теория возмущений в стационарных состояниях с дискретным спектром | 211 |
| § 48. Условия применимости теории возмущений..... | 214 |
| § 49. Теория возмущений при наличии двух близких уровней..... | 217 |
| § 50. Теория возмущений при наличии вырождения | 220 |
| § 51. Применение вариационного метода к приближенным расчетам..... | 222 |
| § 52. Метод канонических преобразований..... | 227 |

| | |
|--|------------|
| ГЛАВА VIII. Основы квазирелятивистской квантовой теории движения частицы во внешнем поле | 234 |
| § 53. Элементарные частицы в квантовой механике..... | 234 |
| § 54. Релятивистское уравнение для частицы с нулевым спином | 237 |
| § 55. Свободное движение частицы с нулевым спином | 242 |
| § 56*. Свободное движение частицы с нулевым спином в представлении Фешбаха — Вилларса | 247 |
| § 57*. Интегралы движения и собственные значения операторов в релятивистской теории частицы нулевого спина | 250 |
| § 58. Взаимодействие частицы нулевого спина с электромагнитным полем | 256 |
| § 59. Релятивистское уравнение Дирака | 262 |
| § 60. Свободное движение частиц, описываемых уравнением Дирака..... | 266 |
| § 61*. Ковариантная запись уравнения Дирака | 275 |
| § 62. Момент количества движения электрона в теории Дирака..... | 286 |
| § 63. Релятивистские поправки к движению электрона в электромагнитном поле..... | 291 |
| § 64. Спин-орбитальное взаимодействие | 294 |
| § 65*. Зарядовое сопряжение. Частицы и античастицы..... | 299 |
| § 66. Уравнение Дирака для частиц с нулевой массой покоя. Нейтрино..... | 305 |
| § 67. Атом водорода с учетом спина электрона | 309 |
| § 68*. Точное решение уравнения Дирака для кулоновского поля | 315 |
| § 69. Атом во внешнем магнитном поле | 319 |
| § 70. Атом во внешнем электрическом поле..... | 324 |
| ГЛАВА IX. Квантовая теория систем, состоящих из одинаковых частиц | 329 |
| § 71. Уравнение Шредингера для системы, состоящей из одинаковых частиц | 329 |
| § 72. Симметричные и антисимметричные волновые функции..... | 332 |
| § 73. Элементарная теория основного состояния атомов с двумя электронами | 338 |
| § 74. Возбужденные состояния атома гелия. Орто- и парагелий | 342 |
| § 75. Метод самосогласованного поля Хартри — Фока | 347 |
| § 76. Статистический метод Томаса — Ферми..... | 353 |
| § 77. Периодическая система Менделеева | 358 |
| § 78. Спектральные и рентгеновские термы | 362 |
| § 79. Оболочечная модель атомного ядра | 367 |
| ГЛАВА X. Вторичное квантование систем, состоящих из одинаковых бозонов | 372 |
| § 80. Вторичное квантование электромагнитного поля без зарядов | 372 |
| § 81. Фотоны с определенным моментом и четностью | 377 |
| § 82. Фононы в трехмерном кристалле | 383 |
| § 83. Вторичное квантование мезонного поля..... | 387 |
| § 84. Квазичастицы в системе взаимодействующих бозонов..... | 391 |
| § 85. Основы микроскопической теории сверхтекучести..... | 397 |

| | |
|---|------------|
| ГЛАВА XI. Вторичное квантование систем, состоящих из одинаковых фермионов | 403 |
| § 86. Представление чисел заполнения для систем невзаимодействующих фермионов | 403 |
| § 87*. Системы фермионов, взаимодействующих парными силами. Каноническое преобразование Боголюбова | 412 |
| § 88*. Взаимодействие электронов с фононами металла и микроскопическая теория сверхпроводимости..... | 420 |
| § 89. Квантование электронно-позитронного поля..... | 426 |
| ГЛАВА XII. Теория квантовых переходов под влиянием внешнего возмущения | 431 |
| § 90. Общее выражение для вероятности перехода из одного состояния в другое | 431 |
| § 91. Возбуждение атома пролетающей тяжелой частицей..... | 435 |
| § 92. Адиабатическое и внезапное включение и выключение взаимодействия | 438 |
| § 93. Вероятность перехода в единицу времени | 443 |
| § 94. Взаимодействие квантовой системы с электромагнитным излучением | 446 |
| § 95. Правила отбора для испускания и поглощения света. Мультипольное излучение | 452 |
| § 96. Время жизни возбужденных состояний и ширина энергетических уровней | 459 |
| § 97. Линейный отклик квантовой системы на внешнее воздействие | 462 |
| § 98. Поляризуемость квантовой системы..... | 467 |
| § 99. Элементарная теория фотоэффекта..... | 472 |
| § 100. Переходы, обусловленные взаимодействием, не зависящим от времени | 474 |
| § 101*. Вероятность квантовых переходов и S-матрица..... | 477 |
| ГЛАВА XIII. Квантовая теория процессов релаксации | 482 |
| § 102. Статистический оператор динамической подсистемы | 482 |
| § 103. Простейшая модель квантовой системы, взаимодействующей с термостатом | 484 |
| § 104. Вероятность передачи энергии возбуждения от донора к акцептору при наличии диссипативной среды | 488 |
| § 105. Флуктуационно-диссипативная теорема для обобщенной восприимчивости | 493 |
| ГЛАВА XIV. Квантовая теория рассеяния | 496 |
| § 106. Упругое рассеяние частиц без спина | 496 |
| § 107*. Функция Грина для свободной частицы..... | 503 |
| § 108. Теория упругого рассеяния в борновском приближении..... | 506 |
| § 109. Метод парциальных волн в теории рассеяния | 509 |
| § 110*. Упругое рассеяние медленных частиц..... | 516 |
| § 111*. Упругое рассеяние в кулоновском поле | 525 |

| | |
|---|------------|
| § 112. Эффекты обмена при упругом рассеянии одинаковых частиц без спина | 531 |
| § 113. Обменные эффекты при упругом столкновении одинаковых частиц, обладающих спином | 533 |
| § 114*. Общая теория неупругого рассеяния | 536 |
| § 115. Рассеяние электрона на атоме без учета обмена | 541 |
| § 116. Теория столкновений с перераспределением частиц. Реакции | 544 |
| § 117. Рассеяние электрона на атоме водорода с учетом обмена | 548 |
| § 118. Матрица рассеяния | 551 |
| § 119*. Обращение времени и детальное равновесие | 561 |
| § 120. Рассеяние медленных нейтронов атомными ядрами | 569 |
| § 121. Рассеяние поляризованных нуклонов и поляризация нуклонов при рассеянии на ядрах нулевого спина | 574 |
| § 122*. Теория рассеяния при наличии взаимодействий двух типов. Приближение искаженных волн | 578 |
| § 123*. Дисперсионные соотношения в теории рассеяния | 581 |
| § 124*. Матрица рассеяния в плоскости комплексных моментов | 593 |
| § 125. Потенциальное и резонансное рассеяние | 597 |
| § 126. Когерентное и некогерентное рассеяние медленных нейтронов | 599 |
| § 127*. Когерентное рассеяние нейтронов кристаллическим веществом | 602 |
| § 128*. Упругое рассеяние медленных нейтронов кристаллами с учетом колебаний атомов | 607 |
| ГЛАВА XV. Элементарная теория молекул и химической связи | 613 |
| § 129. Теория адиабатического приближения | 613 |
| § 130. Молекула водорода | 620 |
| § 131. Элементарная теория химических сил | 629 |
| § 132. Классификация электронных состояний молекул при закрепленных положениях ядер | 639 |
| § 133. Колебания ядер в молекулах | 644 |
| § 134. Вращательная энергия молекул | 650 |
| § 135*. Типы связи угловых моментов в молекулах | 657 |
| § 136. Молекулярные спектры. Принцип Франка — Кондона | 660 |
| Математические дополнения | 670 |
| А. Некоторые свойства сингулярной дельта-функции Дирака | 670 |
| Б. Операторы момента количества движения в сферических координатах | 674 |
| В. Линейные операторы в векторном пространстве. Матрицы | 675 |
| Г. Вырожденные гипергеометрические функции. Функции Бесселя | 683 |
| Д. Теория групп | 689 |
| Литература | 695 |
| Предметный указатель | 699 |

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Для второго издания книга была значительно переработана. Существенной переработке подверглись параграфы: 13, 14, 16, 26, 27, 31, 85, 92, 123. Заново написаны параграфы: 32, 52, 80—82, 84, 94, 96—98, 124, 125. Написана новая глава XIII. В связи с нежелательностью увеличения общего объема книги во второе издание не вошла глава «Основы квантовой теории твердого тела» и опущены некоторые другие параграфы первого издания.

При переработке книги автор стремился учесть развитие новых методов квантовой механики, широко используемых в оригинальной литературе. В связи с этим в новом издании книги значительно большее внимание уделяется представлению чисел заполнения и использованию матрицы плотности для описания квантовых систем. Расширено изложение метода канонических преобразований и функций Грина. Рассмотрены некоторые вопросы квантовой теории процессов релаксации.

А. С. Давыдов

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

В данной книге совершенно не затрагиваются вопросы исторического развития квантовых представлений. Главное внимание уделено изложению физических основ и математического аппарата квантовой теории нерелятивистского и квазирелятивистского (с точностью до v^2/c^2) движения одной частицы во внешнем поле. В частности, показывается неприменимость представления о существенно релятивистском движении одной частицы. Значительное место в книге уделено теории представлений, теории канонических преобразований, теории рассеяния и квантовых переходов. Дается относительно подробное изложение теории систем, состоящих из одинаковых бозонов и фермионов.

Большое место в книге уделяется теории вторичного квантования как метода исследования систем, состоящих из большого числа одинаковых частиц. В частности, излагаются основные идеи теории сверхпроводимости и сверхтекучести.

Книга может служить введением к изучению квантовой электродинамики, теории ядра и теории твердого тела. Для чтения книги необходимы знания в области математики, классической механики и электродинамики в объеме обычных университетских курсов. Для справочных целей в конце книги даны математические дополнения о специальных функциях, матрицах и теории групп.

Ссылки на обзорные и оригинальные работы приводятся в книге в основном с целью указания места, где читатель может найти более подробное изложение вопроса. Эти ссылки не претендуют на полноту.

Используемые в книге обозначения физических величин и математических операций поясняются в тексте книги. Конечно, в книге такого размера нельзя сопоставить каждой физической

величине свое обозначение. Скаляры обозначаются курсивом, пространственные векторы — полужирным курсивом.

Книга предназначена в качестве учебного пособия для студентов и аспирантов физических факультетов университетов и высших учебных заведений, в которых изучается квантовая механика. Она может также служить справочным пособием для преподавателей и научных работников.

Отмеченные звездочками параграфы относятся к вопросам, не входящим в программу обычного курса квантовой механики для студентов. Однако эти параграфы будут весьма полезны для студентов, аспирантов и научных работников, занимающихся применением квантовой механики в различных разделах физики и химии.

А. С. Давыдов

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

§ 1. Введение

Механика Ньютона, теория упругости, аэродинамика, термодинамика и электродинамика составляют содержание так называемой «классической физики», которая изучает явления, происходящие с телами, содержащими громадное количество атомов и имеющими, следовательно, макроскопические размеры. Эти разделы теоретической физики были созданы в результате обобщения опытных данных, относящихся к изучению свойств макроскопических тел, их взаимодействий и перемещений в пространстве. Создание перечисленных выше разделов теоретической физики в основном было закончено к началу 20-го столетия.

Появление вакуумных приборов, возникновение радиотехники и совершенствование других технических средств изучения физических явлений привело в конце прошлого столетия к открытию электронов, рентгеновских лучей и радиоактивности. Появилась возможность исследования отдельных атомов и молекул. При этом выяснилось, что классическая физика не в состоянии объяснить свойства атомов и молекул и их взаимодействия с электромагнитным излучением. Исследование условий равновесия электромагнитного излучения и вещества (М. Планк, 1900 г.) и фотоэлектрических явлений (А. Эйнштейн, 1905 г.) привело к заключению, что электромагнитное излучение, помимо волновых свойств, обладает и корпускулярными свойствами. Было установлено, что электромагнитное излучение поглощается и испускается отдельными порциями — квантами, которые теперь принято называть фотонами.

Если обозначить число электромагнитных колебаний в 2π секунд буквой ω (круговая или циклическая частота), то энергия фотона определяется формулой

$$E = \hbar\omega, \quad (1,1)$$

где $\hbar = 1,054 \cdot 10^{-27}$ эрг·с — постоянная величина, имеющая размерность *энергия* \times *время*. Величина $h = 2\pi\hbar$ называется *постоянной Планка*. В пустоте каждый фотон движется со

скоростью света c , при этом его импульс определяется вектором

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}, \quad |\mathbf{p}| = \frac{E}{c}, \quad (1,2)$$

где $|\mathbf{k}| = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{1}{\lambda}$, λ — длина волны излучения.

С другой стороны, явления интерференции и дифракции света, широко используемые в ряде оптических приборов, с несомненностью указывают на волновые свойства электромагнитного излучения. Оказалось, что волновые свойства излучения нельзя рассматривать как проявление коллективных движений большого числа фотонов, подобно тому как звуковые волны соответствуют движению большого числа молекул воздуха, жидкости или твердого тела.

При исследовании явлений фотоэффекта и комптоновского рассеяния фотонов было установлено, что сами корпускулярные свойства фотона могут быть выражены через величины ω и \mathbf{k} , определяющие волновые процессы.

Попытки применения классической электродинамики и механики к объяснению свойств атомов и молекул также приводили к результатам, находящимся в резком противоречии с опытом. Классическая физика не может объяснить устойчивости атомов, тождественности элементарных частиц одного сорта и ряд других явлений атомной физики. Выяснилось, например, что внутренние состояния сложных частиц (атомов, молекул, атомных ядер) меняются дискретным образом. Каждой сложной системе соответствует своя последовательность вполне определенных дискретных состояний. Скачкообразность в изменении состояний атомных систем приводит к тому, что при малых внешних воздействиях их можно рассматривать как неизменные тела.

Дискретность энергетических состояний атомов проявляется в опытах Франка и Герца (1914 г.), при изучении оптических спектров атомов и в ряде других явлений. Дискретность значений проекций момента количества движения на направление магнитного поля доказывается опытами Штерна и Герлаха (1922 г.), в которых исследовалось отклонение потока атомов в неоднородном магнитном поле.

Первая успешная попытка объяснения свойств атома водорода была сделана в 1913 г. Нильсом Бором на основе введения специальных постулатов. Эти постулаты существенно противоречили сложившимся представлениям классической физики.

Большое значение для выяснения свойств электронов имели опыты Дэвиссона и Джермера (1927 г.), Томсона (1928 г.) и Тартаковского (1928 г.), в которых была обнаружена дифракция электронов при их отражении и прохождении через кри-

сталлы и тонкие металлические фольги. Этими опытами была подтверждена гипотеза де Бройля (1924 г.) о наличии волновых свойств у любых частиц малой массы.

При изучении дифракционной картины, образуемой электронами, нейтронами, атомами и молекулами после прохождения через упорядоченные структуры (фольги, кристаллы и др.) было установлено, что свободному движению частиц можно сопоставить длину волны λ , или волновой вектор k , однозначно определяемый значением импульса p частицы с помощью соотношения

$$k = \frac{p}{\hbar}, \quad |k| = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (1,3)$$

Легко видеть, что это соотношение совпадает с соотношением (1,2) для фотона.

Теорией, объясняющей основные свойства атомных и ядерных явлений, является квантовая механика, начало которой было заложено работами де Бройля, Бора, Шредингера, Гейзенберга, М. Борна, Дирака, Паули, Ферми, Фока и др. Квантовая механика является теорией, лежащей в основе объяснения свойств атомов, молекул и атомных ядер, т. е. явлений, происходящих в элементах объема, линейные размеры которых порядка 10^{-6} — 10^{-13} см. Объекты такого масштаба (далее мы будем кратко называть их объектами *микромира*) непосредственно не воспринимаются нашими органами чувств. Их изучение возможно только с помощью «приборов», т. е. таких микроскопических систем, которые переводят воздействия микрообъектов на макроскопический язык.

К приборам, например, можно отнести: фотопластинку, с которой точно отмечая потемнением (после проявления) те места, на которые попадают фотоны, электроны, протоны или другие заряженные частицы; счетчики Гейгера или другие счетчики, регистрирующие попадание заряженных частиц в некоторую область пространства; камеры Вильсона, диффузионные и пузырьковые камеры, которые позволяют в некотором приближении проследить за траекторией движения заряженных частиц.

Необходимость введения посредника — «прибора» — при изучении явлений микромира является очень характерной особенностью познания объективных закономерностей явлений микромира. Можно сказать, что прибор является средством изучения объективных закономерностей атомных и ядерных объектов.

При построении квантовой механики пришлось отказаться от ряда наглядных и привычных понятий, широко используемых в классической физике. Например, оказалось, что классическое понятие движения тела по траектории, в каждой точке которой

частица имеет определенные значения координаты и импульса (скорости), оказалось неприменимым к атомным объектам. Уже в классической физике мы сталкиваемся с рядом понятий, которые имеют ограниченную область применимости. Так, понятие температуры применимо только к системам, состоящим из большого числа частиц. Нельзя говорить о периоде или частоте некоторого колебательного процесса в данный момент времени, так как чтобы убедиться, что имеет место периодический процесс, надо проследить за ним в течение времени, значительно большего, чем период колебаний. Квантовая механика показывает, что многие другие понятия классической физики также имеют ограниченную область применимости. Оказалось, например, невозможным определить скорость частицы как производную dr/dt .

Необходимость отказа от удобных и привычных понятий классической физики при исследовании свойств атомных объектов является доказательством того, что законы и понятия макроскопической физики неприменимы (или ограниченно применимы) к явлениям микромира. Новые физические понятия квантовой механики не обладают свойством наглядности, т. е. не могут быть объяснены с помощью привычных нам образов. Это в некоторой степени усложняет понимание квантовой механики. Новые физические понятия, вводимые квантовой механикой, можно освоить лишь при продолжительном их употреблении. Для объяснения свойств объектов микромира потребовалось использование в теории и нового математического аппарата, с которым мы познакомимся в этой книге.

Закономерности атомной и ядерной физики, изучаемые квантовой механикой, являются объективными закономерностями природы. Правильность объяснения таких закономерностей подтверждается возможностью использования явлений микромира в технике. Широкое применение спектроскопии, электронного микроскопа, полупроводниковых приборов, атомной энергии, меченых атомов и др. в научных исследованиях и технике стало возможным только после создания квантовой теории.

Следует, однако, отметить, что наблюдаемые в микромире закономерности в ряде случаев существенно отличаются от закономерностей классической физики. Квантовая механика часто дает только вероятностные предсказания. Она позволяет вычислять вероятности воздействия атомных объектов, находящихся в определенных макроскопических условиях, на макроскопические приборы.

Квантовая механика является новым бурно развивающимся разделом теоретической физики. Изучение квантовой механики необходимо для понимания и использования свойств атомных ядер, атомов, молекул, для понимания химических свойств ато-

мов и молекул и химических реакций, для понимания явлений, происходящих в биологии, астрофизике и др. Квантовая механика является основой новых разделов современной теоретической физики: квантовой электродинамики, квантовой мезодинамики и общей теории квантовых полей, которые исследуют свойства элементарных частиц и возможности их взаимных преобразований.

В этой книге излагаются основы квантовой механики, которые необходимы для понимания возможностей применения квантовой механики для объяснения свойств атомов, молекул, атомных ядер и твердых тел.

§ 2. Волновая функция свободно движущейся частицы

Свойства атомных объектов в квантовой механике описываются с помощью вспомогательной величины — *волновой функции* или *вектора состояния* *). Волновая функция, описывающая состояние движения одной частицы, является, вообще говоря, комплексной однозначной и непрерывной функцией радиуса-вектора \mathbf{r} и времени t . Волновая функция $\psi(\mathbf{r}, t)$ удовлетворяет некоему дифференциальному уравнению, которое и определяет характер движения частицы. Это уравнение носит название *уравнения Шредингера*. Оно играет в квантовой механике такую же роль, как уравнения Ньютона в классической механике.

С уравнением Шредингера мы познакомимся в следующей главе, а сейчас рассмотрим функцию свободно движущейся нерелятивистской частицы массы μ , имеющей импульс \mathbf{p} и энергию $E = p^2/(2\mu)$. Конечно, понятие свободного движения частицы является идеализацией, так как в действительности никогда нельзя полностью исключить воздействие на данную частицу других объектов (гравитационное и другие поля). Однако такая идеализация необходима для упрощения теоретического описания.

Импульс частицы \mathbf{p} определяется направлением летящей частицы и ее кинетической энергией. Например, в электронной трубке, при прохождении разности потенциалов V , электрон приобретает импульс

$$p = \sqrt{2\mu eV},$$

где e — заряд электрона.

Как уже указывалось во введении, опыты Дэвиссона и Джермера и др. показывают, что при взаимодействии потока

*) Возможны, однако, и такие состояния, которые не описываются волновыми функциями. В этом случае, который мы рассмотрим в § 14, состояние можно описать *матрицей плотности*.

электронов (сколь угодно малой интенсивности) с периодической структурой (кристаллы, фольга) устройство, регистрирующее распределение электронов в пространстве (фотопластинка, счетчик и т. д.), обнаруживает пространственное распределение, соответствующее дифракционной картине для волнового процесса с определенным значением длины волны

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi\hbar}{p}. \quad (2,1)$$

Используя этот экспериментальный факт и предполагая, что установленное для фотона соотношение (1,1) между энергией и частотой применимо и для других частиц, можно допустить, что свободное движение электрона с определенным импульсом p будет описываться волновой функцией, соответствующей плоской волне де Бройля:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = A \exp(i(k\mathbf{r} - \omega t)), \quad (2,2)$$

где

$$\omega = \frac{E}{\hbar} = \frac{p^2}{2\mu\hbar}, \quad k = \frac{p}{\hbar}. \quad (2,3)$$

Движение, описываемое волновой функцией (2,2), обладает фазовой скоростью

$$v_f = \frac{\omega}{k} = \frac{E}{p}.$$

Используя (2,3), находим, что $v_f = p/(2\mu)$, т. е. фазовая скорость плоской волны (2,2) не совпадает со скоростью частицы $v = p/\mu$. Следует отметить, что частота ω и, следовательно, фазовая скорость v_f не являются вполне определенными величинами, а зависят от того, включаем ли мы в энергию E только кинетическую или учитываем и внутреннюю энергию частицы. В последнем случае полная энергия свободно движущейся частицы с массой покоя μ связана с импульсом соотношением

$$E = c \sqrt{p^2 + \mu^2 c^2}.$$

Следовательно, в нерелятивистском приближении

$$E = \mu c^2 + \frac{p^2}{2\mu} + \dots,$$

поэтому

$$v_f = \frac{\mu c^2}{p} + \frac{p}{2\mu} > c.$$

Для исследования движений с релятивистскими скоростями связь между энергией и импульсом удобнее записать в виде $E = c^2 p/v$. В этом случае фазовая скорость плоских волн $v_f = E/p = c^2/v$.

Мы убедимся позднее, что неопределенность значения ω в (2,2) не отражается на результатах теории.

Итак, будем постулировать, что свободное движение частицы с определенной энергией и импульсом описывается волновой функцией (2,2). Вид волновых функций для других состояний движения будет указан позднее.

§ 3. Принцип суперпозиции состояний. Волновой пакет

Одним из основных положений квантовой механики является *принцип суперпозиции состояний*. В простейшей форме принцип суперпозиции состояний сводится к двум утверждениям:

1) Если какая-либо система может находиться в состояниях, описываемых волновыми функциями ψ_1 и ψ_2 , то она может находиться и в состояниях, которые описываются волновыми функциями, образующимися из ψ_1 и ψ_2 с помощью линейного преобразования

$$\psi = a_1\psi_1 + a_2\psi_2, \quad (3,1)$$

где a_1 и a_2 — любые комплексные числа, не зависящие от времени.

2) Если волновую функцию умножить на любое не равное нулю комплексное число, то новая волновая функция будет соответствовать тому же состоянию системы.

Суперпозиция состояний квантовой теории существенно отличается от суперпозиции колебаний в классической физике, в которой суперпозиция колебания с самим собой приводит к новому колебанию с большей или меньшей амплитудой. Далее, в классической теории колебаний существует состояние покоя, в котором всюду амплитуда колебания равна нулю. В квантовой же теории равенство нулю волновой функции во всех точках пространства соответствует отсутствию состояния.

Для выполнения принципа суперпозиции состояний необходимо, чтобы уравнения Шредингера, которым удовлетворяют волновые функции, были линейными. Следует, однако, отметить, что не всякая линейная комбинация произвольных решений уравнения Шредингера для системы, состоящей из одинаковых частиц, отображает возможные состояния этой системы. Допустимыми волновыми функциями таких систем являются лишь те, которые удовлетворяют необходимым свойствам симметрии (см. §§ 72 и 73).

Возможно, что принцип суперпозиции состояний нарушается в явлениях, протекающих в областях пространства, линейные размеры которых меньше 10^{-14} см, где могут играть некоторую роль нелинейные эффекты. В этой книге мы будем рассматривать только состояния, удовлетворяющие принципу суперпозиции.

Принцип суперпозиции состояний отражает очень важное свойство квантовых систем, не имеющее аналога в классической физике. Для иллюстрации этого свойства рассмотрим состояние, которое изображается волновой функцией (3,1), где

$$\psi_1 = \exp \{i (k_1 r - \omega_1 t)\}, \quad \psi_2 = \exp \{i (k_2 r - \omega_2 t)\}.$$

В состояниях ψ_1 и ψ_2 частица движется с определенными значениями импульса $p_1 = \hbar k_1$ и $p_2 = \hbar k_2$ соответственно. В состоянии же (3,1) движение частицы не характеризуется определенным значением импульса, так как это состояние нельзя изобразить плоской волной с одним значением волнового вектора. Новое состояние (3,1) является в некотором смысле промежуточным между исходными состояниями ψ_1 и ψ_2 . Это состояние тем больше приближается к свойствам одного из исходных состояний, чем больше относительный «вес» последнего, который, как мы увидим позднее, пропорционален отношению квадратов модулей соответствующих коэффициентов линейной суперпозиции. Таким образом, квантовая механика допускает состояния, в которых некоторые физические величины не имеют определенных значений.

Рассмотрим теперь состояние свободного движения, которое характеризуется волновой функцией, представленной «волновым пакетом»

$$\psi(z, t) = \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} A(k) \exp\{i(kz - \omega t)\} dk, \quad (3,2)$$

т. е. в виде совокупности плоских волн, волновые векторы которых направлены вдоль оси z и имеют значения, лежащие в интервале

$$k_0 - \Delta k \leq k \leq k_0 + \Delta k.$$

Введем новую переменную $\xi = k - k_0$, тогда, разлагая $\omega(k)$ в ряд по степеням ξ и ограничиваясь только двумя первыми членами разложения $\omega(k) = \omega_0 + \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 \xi$, можно преобразовать (3,2) к виду

$$\psi(z, t) = 2A(k_0) \frac{\sin\left\{ \left[z - \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t \right] \Delta k \right\}}{z - \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t} \exp\{i(k_0 z - \omega_0 t)\}. \quad (3,3)$$

Множитель, стоящий перед быстро осциллирующей функцией

$$\exp\{i(k_0 z - \omega_0 t)\},$$

можно назвать амплитудой функции. Схематически вид этой амплитуды в момент $t = 0$ изображен на рис. 1. Максимальное значение амплитуды, равное $2A(k_0)\Delta k$, соответствует значению $z = 0$. При $z = z_n \equiv (\pi/\Delta k)n$, где $n = \pm 1, \pm 2, \dots$, амплитуда обращается в нуль. Значение $\Delta z = 2z_1 = 2\pi/\Delta k$ можно рассматривать как пространственную протяженность волнового пакета. Чем меньше Δk (разброс значений импульсов), тем боль-

ше пространственная протяженность пакета. Учитывая, что $\Delta k = \Delta p/\hbar$, можно преобразовать равенство $\Delta z \Delta k = 2\pi$ к виду

$$\Delta z \Delta p = 2\pi\hbar. \quad (3,4)$$

С течением времени средняя точка волнового пакета, соответ-

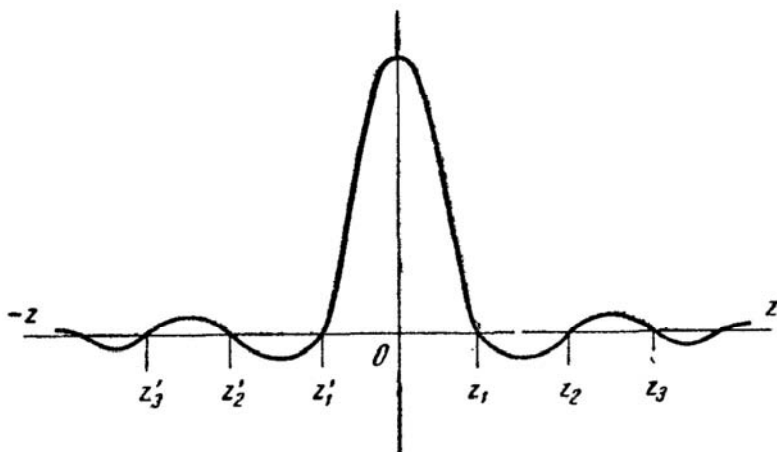


Рис. 1. Зависимость амплитуды волнового пакета от расстояния для $t=0$.

ствующая максимальному значению амплитуды, перемещается в пространстве со скоростью

$$v_g = \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_0,$$

которая называется *групповой скоростью*. Используя (2,3), найдем, что

$$v_g = \frac{p_0}{\mu}, \text{ где } p_0 = \hbar k_0.$$

Рассмотрим волновой пакет

$$\psi(z, t) = \int_{-\infty}^{\infty} A(k) \exp\{i(kz - \omega t)\}, \quad \omega = \frac{\hbar k^2}{2\mu}, \quad (3,5)$$

который в момент времени $t=0$ имел вид

$$\psi(z, 0) = \exp(-z^2/(2\Gamma^2)). \quad (3,6)$$

Определим вид волнового пакета при $t > 0$. Из равенства

$$\psi(z, 0) = \int_{-\infty}^{\infty} A(k) e^{ikz} dk$$

следует, что

$$A(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(z, 0) e^{-ikz} dz. \quad (3,7)$$

Подставив в это выражение значение (3,6) и используя формулу

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-az^2 + i\mu z) dz = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \exp(-\mu^2/4a), \quad (3,8)$$

получим

$$A(k) = \frac{\Gamma}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{k^2\Gamma^2}{2}\right). \quad (3,9)$$

Подставив (3,9) в (3,5) и снова используя (3,8), находим окончательное выражение

$$\psi(z, t) = \Gamma \left[\Gamma^2 + \frac{i\hbar\Gamma}{\mu} \right]^{-1/2} \exp\left(-\frac{z^2}{2[\Gamma^2 + i\hbar t/\mu]}\right). \quad (3,10)$$

§ 4. Статистическое толкование волновой функции

Для объяснения волновых свойств электронов, наблюдаемых в опытах Дэвиссона и Джермера и др., надо допустить, что после прохождения периодической структуры распределение электронов в пространстве (регистрируемое фотопластинкой, счетчиком и т. д.) пропорционально относительной интенсивности волны в этом месте. Нельзя предположить, что сами частицы являются образованиями, составленными из волн. При дифракции падающая волна разбивается на систему дифрагированных волн, электрон же ведет себя как единая частица. Нельзя допустить также, что волновые свойства частицы объяснены своим происхождением коллективному поведению системы взаимодействующих частиц (таковы, например, звуковые волны). Дифракционная картина, отмечаемая фотопластинкой, не зависит от интенсивности пучка частиц. Она наблюдается и при очень малой интенсивности пучка частиц [1]. Можно также отметить, что волновые свойства проявляются и в том случае, когда система содержит всего один электрон, например в атоме водорода.

Каждый электрон, проходя через периодическую структуру и попадая на фотопластинку, вызывает (после проявления) потемнение небольшого ее участка. Если же на фотопластинку попадет большое число электронов (независимо от того, двигались ли они вместе или один за одним через длительный промежуток времени), распределение потемнений на фотопластинке соответствует дифракционной картине. Учет этого обстоятельства по-

зволлил М. Борну (1926 г.) дать статистическую интерпретацию волновой функции, которая подтвердилась всем дальнейшим ходом развития квантовой механики. Согласно этой интерпретации, интенсивность волн де Бройля в каком-либо месте пространства в данный момент времени пропорциональна вероятности обнаружения частицы в этом месте пространства. Эта интерпретация сохраняется и для волновой функции, описывающей состояние системы частиц.

Волновая функция системы частиц зависит от времени и от координат, число которых равно числу степеней свободы системы (см. § 12). Совокупность значений всех независимых координат в некоторый момент времени кратко будем обозначать одной буквой ξ . Задание ξ определяет точку в абстрактном пространстве, которое называют *конфигурационным пространством*. Элемент объема в конфигурационном пространстве будем обозначать $d\xi$.

Для системы, состоящей из одной частицы, конфигурационное пространство совпадает с обычным трехмерным пространством. В этом случае $\xi = (x, y, z)$ и $d\xi = dx dy dz$. Однако уже для системы, состоящей из двух частиц, конфигурационное пространство обладает шестью степенями свободы, т. е.

$$\xi = (x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2), \quad d\xi = dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2.$$

В этой главе будут рассматриваться значения волновых функций для определенного момента времени, поэтому время мы не будем указывать в явном виде.

Итак, волновая функция является вспомогательным понятием, используемым в квантовой механике для вычисления значений физических величин в состоянии, определяемом этой функцией. В частности, в квантовой механике принимается, что волновая функция дает сведения о вероятности того, что при измерении положений частиц системы мы найдем их в тех или иных местах пространства. Именно принимается, что величина

$$|\psi(\xi)|^2 d\xi = \psi^*(\xi) \psi(\xi) d\xi$$

пропорциональна вероятности того, что в результате измерения мы найдем значения координат частиц системы в интервале $\xi, \xi + d\xi$.

Если результат интегрирования $|\psi|^2$ по всем возможным значениям координат сходится, т. е. если

$$\int |\psi|^2 d\xi = N,$$

то, используя утверждение § 3 о том, что функции, отличающиеся произвольным, не равным нулю комплексным множителем.

соответствуют одному и тому же состоянию, можно выбрать новую волновую функцию

$$\psi' = N^{-1/2} \psi,$$

такую, чтобы выполнялось равенство

$$\int |\psi'(\xi)|^2 d\xi = 1. \quad (4,1)$$

Равенство (4,1) называют *условием нормировки*, а волновые функции, удовлетворяющие этому условию, называются *нормированными функциями*. Для нормированных функций ψ величина $|\psi|^2 d\xi$ определяет вероятность $dW(\xi)$ значений координат системы в интервале $\xi, \xi + d\xi$. В этом случае величину

$$\rho(\xi) = \frac{dW(\xi)}{d\xi} = |\psi(\xi)|^2$$

называют *плотностью вероятности*.

Из условия нормировки (4,1) следует, что нормированная функция определена с точностью до множителя, модуль которого равен единице, т. е. с точностью до множителя $e^{i\alpha}$, где α — любое действительное число. Эта неоднозначность не отражается ни на каких физических результатах, так как все физические величины, как мы увидим позднее, определяются выражениями, содержащими произведение ψ на комплексно сопряженную функцию ψ^* или ее производные по вещественным аргументам.

В некоторых случаях $\int |\psi|^2 d\xi = \infty$; тогда волновые функции нельзя нормировать условием (4,1) и $\rho = |\psi(\xi)|^2$ не будет плотностью вероятности. Однако и в этих случаях отношение величин $|\psi(\xi)|^2$ для разных ξ определяет относительную вероятность соответствующих значений координат. Вопрос о способах нормировки таких функций будет рассмотрен для частного случая в следующем параграфе, а в общем случае в § 10.

Если волновая функция при $t = 0$ имеет вид волнового пакета (3,6), то плотность вероятности изображается функцией Гаусса

$$\rho(z, 0) = |\psi(z, 0)|^2 = \exp(-z^2/\Gamma^2) \quad (4,2)$$

с «шириной» Γ . При $t > 0$ эта функция переходит в (3,10). Следовательно, плотность вероятности принимает вид

$$\rho(z, t) = \left[1 + \left(\frac{\hbar t}{\mu \Gamma} \right)^2 \right]^{-1/2} \exp\{-z^2/\Gamma^2(t)\}, \quad (4,3)$$

который также соответствует функции Гаусса, но уже с «шириной»

$$\Gamma(t) = \sqrt{\Gamma^2 + \left(\frac{\hbar t}{\mu \Gamma} \right)^2}, \quad (4,4)$$

возрастающей с течением времени. Говорят, что пакет «расплывается» с течением времени. При $t < t_0 = \mu\Gamma^2/\hbar$ расширение пакета происходит медленно. Однако при $t > t_0$ ширина пакета растет пропорционально времени со скоростью $\hbar/(\mu\Gamma)$. Эта скорость тем больше, чем меньше масса частицы. Например, при $\Gamma = 10^{-8}$ см критическое время, начиная с которого ширина пакета возрастает линейно, для электрона равно примерно 10^{-16} с, а для частицы с массой один грамм — около 10^4 лет.

§ 5. Свободная частица в ограниченном объеме пространства

Примером волновых функций, которые нельзя нормировать условием (4,1), являются волновые функции

$$\psi(r, t) = A \exp\{i(kr - \omega t)\}, \quad (5,1)$$

соответствующие состоянию свободного движения частицы, имеющей определенный импульс $p = \hbar k$. Однако можно обеспечить нормируемость функций (5,1) путем определения всех функций внутри очень большого объема, заданного в виде куба с ребром L . На поверхности этого объема волновые функции должны удовлетворять некоторым граничным условиям. При достаточно большом L ($L \gg 10^{-8}$ см) влияние граничных условий на характер движения частицы в объеме $\Omega = L^3$ будет очень малым. Поэтому граничные условия можно выбрать в произвольном, достаточно простом виде. Наиболее часто в качестве граничных условий принимаются условия цикличности с периодом L , т. е. требуют, чтобы волновая функция удовлетворяла условиям

$$\psi(x, y, z) = \psi(x + L, y, z) = \psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z + L). \quad (5,2)$$

Будем исследовать состояния в момент времени $t = 0$, тогда, подставляя (5,1) в (5,2), мы убедимся, что условия цикличности удовлетворяются, если нормированные на объем Ω функции (5,1) имеют вид

$$\Psi_k(r) = \Omega^{-1/2} \exp(ikr), \quad (5,3)$$

где

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L} n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{L} n_z, \quad (5,4)$$

n_x, n_y, n_z — все целые положительные и отрицательные числа.

Таким образом, введение граничных условий (5,2) сводится к тому, что вектор k пробегает дискретный ряд значений, определяемых условиями (5,4). При переходе к пределу $L \rightarrow \infty$ расстояние между двумя ближайшими значениями k стремится к нулю, и мы снова вернемся к свободному движению частицы в неограниченном пространстве.

Совокупность функций (5,3), соответствующих всем возможным в соответствии с (5,4) значениям k , образует систему функций, удовлетворяющих условию

$$\int_{\Omega} \psi_{k'}^*(r) \psi_k(r) d\tau = \delta_{k'k}, \quad (5,5)$$

где $\delta_{k'k} = \delta_{k'_x k_x} \delta_{k'_y k_y} \delta_{k'_z k_z}$; при этом символ $\delta_{n'n} = 0$, если $n' \neq n$ и $\delta_{n'n} = 1$, если $n' = n$; $d\tau = dx dy dz$.

Функции (5,3) образуют полную систему функций, т. е. любая волновая функция ψ , изображающая произвольное состояние движения частицы в объеме Ω может быть представлена в виде линейной комбинации функций (5,3), т. е.

$$\psi(r) = \sum_k a_k \psi_k(r). \quad (5,6)$$

Коэффициенты разложения a_k функции ψ по состояниям с определенным импульсом легко вычисляются из (5,6), если умножить обе части этого равенства на $\psi_{k'}^*(r)$ и проинтегрировать по всем значениям координат в объеме Ω . Тогда, используя (5,5), находим

$$a_k = \int_{\Omega} \psi(r) \psi_k^*(r) d\tau. \quad (5,7)$$

Если функции $\psi(r)$ нормированы в объеме Ω , то, подставляя (5,6) в условие нормировки и используя (5,5), находим

$$1 = \int \psi^*(r) \psi(r) d\tau = \sum_k |a_k|^2. \quad (5,8)$$

Из (5,6) следует, что коэффициенты a_k определяют долю участия состояния с определенным импульсом $p = \hbar k$ в общем состоянии $\psi(r)$; квадрат модуля a_k определяет вероятность обнаружения у системы, находящейся в состоянии ψ , значения импульса $p = \hbar k$. При этом равенство (5,8) можно рассматривать как утверждение, что сумма вероятностей всех возможных значений импульса должна равняться единице.

§ 6. Вычисление средних значений координаты и импульса

Покажем, что знание нормированной волновой функции ψ позволяет вычислить средние значения координаты, импульса и других физических величин в этом состоянии. Если учесть, что плотность вероятности определенных значений радиуса-вектора выражается через функцию состояния ψ :

$$\rho = \psi^*(r) \psi(r),$$

то, согласно теореме о математическом ожидании, среднее значение $\langle r \rangle$ радиуса-вектора в этом состоянии будет определяться интегралом

$$\langle r \rangle = \int \psi^*(r) r \psi(r) d\tau. \quad (6,1)$$

Таким же образом вычисляется и среднее значение любой функции радиуса-вектора

$$\langle f(r) \rangle = \int \psi^*(r) f(r) \psi(r) d\tau.$$

Чтобы определить среднее значение импульса p в данном состоянии ψ , введем искусственные граничные условия, рассмотренные в § 5. Тогда вероятность значения импульса $p = \hbar k$, как было показано в § 5, будет определяться величиной $|a_k|^2$, где

$$a_k = \int_{\Omega} \psi(r) \psi_k^*(r) d\tau. \quad (6,2)$$

Зная вероятность определенного значения импульса, находим среднее значение импульса по общему правилу

$$\langle p \rangle = \hbar \sum_k a_k^* k a_k. \quad (6,3)$$

Подставляя в это выражение значения a_k из (6,2) и используя равенство

$$\hbar \psi_k(r) = -i \nabla \psi_k(r),$$

непосредственно следующее из определения функций (5,3), преобразуем (6,3) к виду

$$\langle p \rangle = i\hbar \sum_k \int \psi^*(r') \psi_k(r') d\tau' \int \psi(r) \nabla \psi_k^*(r) d\tau. \quad (6,4)$$

Из-за циклических условий (5,2) значения функций ψ и ψ_k на противоположных гранях куба L^3 равны, поэтому путем интегрирования по частям получаем

$$\int \psi \nabla \psi_k^* d\tau = - \int \psi_k^* \nabla \psi d\tau.$$

Используя этот результат, преобразуем (6,4) к виду

$$- \langle p \rangle = i\hbar \int \psi^*(r') \left\{ \sum_k \psi_k(r') \psi_k^*(r) \right\} \nabla \psi(r) d\tau d\tau'.$$

Сумма, стоящая в фигурных скобках под знаком интеграла, равна *)

$$\sum_k \psi_k(r') \psi_k^*(r) = \delta(r' - r), \quad (6,5)$$

где $\delta(r' - r)$ — сингулярная функция, равная нулю во всех точках $r' \neq r$ и удовлетворяющая условию

$$\int F(r) \delta(r' - r) d\tau = F(r'). \quad (6,6)$$

Более подробно со свойствами сингулярной функции $\delta(r' - r)$, называемой *функцией Дирака*, можно ознакомиться в математическом дополнении А.

Используя (6,5) и (6,6), находим окончательную формулу, определяющую среднее значение импульса,

$$\langle p \rangle = \int \psi^*(r) (-i\hbar \nabla) \psi(r) d\tau, \quad (6,7)$$

непосредственно через значения волновой функции, соответствующей данному состоянию. Формула (6,7) сохраняет свой вид и при переходе к пределу $L \rightarrow \infty$, поэтому правило (6,7) вычисления среднего значения импульса справедливо в общем случае неограниченного пространства.

Таким же образом можно показать, что среднее значение любой степени импульса может быть вычислено по правилу

$$\langle p^n \rangle = \int \psi^*(r) (-i\hbar \nabla)^n \psi(r) d\tau.$$

Этот результат легко обобщается и на случай любой целой рациональной функции $F(p)$ импульса

$$\langle F(p) \rangle = \int \psi^*(r) F(-i\hbar \nabla) \psi(r) d\tau.$$

Например, среднее значение кинетической энергии частицы в состоянии ψ будет определяться выражением

$$\left\langle \frac{p^2}{2\mu} \right\rangle = \int \psi^* \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2\mu} \right) \psi d\tau.$$

*) Доказательство равенства (6,5) легко получить, разлагая $\delta(r' - r)$ по полной системе функций (5,3)

$$\delta(r' - r) = \sum_k b_k(r') \psi_k(r)$$

и вычисляя коэффициенты разложения $b_k(r')$ с помощью (5,5) и условия (6,6).

§ 7. Операторы физических величин

В предыдущем параграфе мы вывели правила, позволяющие вычислять средние значения в произвольных состояниях (описываемых нормированными функциями ψ) функций, зависящих либо от координат, либо являющихся целыми рациональными функциями импульсов. Если функция F является суммой функций $F_1(\mathbf{r})$ и $F_2(\mathbf{p})$, то и в этом случае вычисление среднего значения F в состоянии ψ сводится к вычислению интеграла

$$\langle F \rangle = \int \psi^* \hat{F} \psi d\tau, \quad (7,1)$$

где величина

$$\hat{F} = F_1(\mathbf{r}) + F_2(-i\hbar\nabla), \quad (7,2)$$

вообще говоря, является дифференциальным оператором. Будем называть \hat{F} оператором, соответствующим физической величине F .

Оператор определен на некотором множестве функций, если указан закон, с помощью которого каждой функции множества сопоставляется функция, входящая в то же множество функций. Операторы, определенные на различных множествах функций, следует рассматривать как различные операторы. Например, оператор Лапласа $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ может быть определен на всех дважды дифференцируемых функциях, заданных в бесконечном пространстве, или на дважды дифференцируемых функциях, которые отличны от нуля внутри некоторой области и удовлетворяют некоторому граничному условию на границах этой области. В частности, можно потребовать, чтобы на границах области все функции обращались в нуль.

Операторы, содержащие действие дифференцирования, носят название *дифференциальных операторов*. Если операторы содержат действие интегрирования, то они называются *интегральными операторами*. Могут быть и интегро-дифференциальные операторы. Частным случаем интегральных операторов являются функционалы. *Функционалом* называется оператор, который, действуя на любую функцию множества функций, на котором он определен, дает некоторую постоянную. Одним из примеров функционала является скалярное произведение $\langle \psi | \varphi \rangle = \int \psi^*(\xi) \varphi(\xi) d\xi$. Если функция φ фиксирована, то $\langle \psi | \varphi \rangle$ есть линейный функционал относительно функций ψ .

В квантовой механике рассматриваются дифференциальные (и обратные к ним интегральные) операторы, определенные на множестве функций, непрерывных и дифференцируемых в замкнутой области Ω (Ω может быть и бесконечной) и удовлетворяющих однородным краевым условиям на границах этой области. Краевые условия называются *однородными*, если им удовлетворяет функция, тождественно равная нулю как во всех точках внутри области Ω , так и на границах этой области.

Правило (7,1) нахождения среднего значения F в состоянии ψ можно обобщить на случай произвольных физических величин F , если мы найдем способ построения соответствующих операторов \hat{F} .

Прежде чем переходить к правилам построения операторов, соответствующих физическим величинам, определим общие условия, которым должны удовлетворять такие операторы.

Действие оператора на стоящую справа от него функцию ψ в интеграле (7,1) сводится к преобразованию этой функции в новую функцию

$$\psi' = \hat{F}\psi.$$

Чтобы при таком преобразовании не нарушался принцип суперпозиции состояний, необходимо выполнение условий

$$\left. \begin{aligned} \hat{F}(a\psi) &= a\hat{F}\psi, \\ \hat{F}(\psi_1 + \psi_2) &= \hat{F}\psi_1 + \hat{F}\psi_2. \end{aligned} \right\} \quad (7,3)$$

Операторы, удовлетворяющие условиям (7,3) для произвольной функции ψ , называются *линейными операторами*.

Если функция F изображает физическую величину, то ее среднее значение обязательно действительно. Условие действительности средних значений: $\langle F \rangle = \langle F \rangle^*$, согласно (7,1), сводится к интегральному равенству для операторов \hat{F}

$$\int \psi^* \hat{F}\psi \, d\tau = \int \psi \hat{F}^* \psi^* \, d\tau. \quad (7,4)$$

Равенство (7,4) является частным случаем более общего равенства

$$\int \psi^* \hat{F}\phi \, d\tau = \int \phi \hat{F}^* \psi^* \, d\tau, \quad (7,5)$$

которому удовлетворяют *самосопряженные*, или *эрмитовы*, операторы. В равенстве (7,5) функции ψ^* и ϕ являются произвольными функциями, зависящими от переменных, на которые действует оператор \hat{F} и для которых интегралы (7,5), распространенные на все возможные значения переменных, имеют конечные значения. Поскольку равенство (7,4) является частным случаем равенства (7,5), то можно сказать, что условие действительности средних значений физических величин в произвольных состояниях сводится к требованию, чтобы соответствующие им операторы были самосопряженными.

Функциональное уравнение (7,5), определяющее условие самосопряженности оператора \hat{F} , можно записать в краткой операторной форме

$$\hat{F} = \hat{F}^+. \quad (7,6)$$

Итак, в квантовой механике всем физическим (наблюдаемым) величинам сопоставляются линейные (чтобы выполнялся принцип суперпозиции) и самосопряженные (чтобы средние значения были вещественными) операторы. При проведении проме-

жучочных вычислений иногда используются и несамосопряженные операторы, имеющие комплексные собственные значения.

Оператор координаты совпадает с координатой $\hat{r} = r$, оператор импульса $\hat{p} = -i\hbar\nabla$. Оба эти оператора являются линейными и самосопряженными. Если функция F является суммой произвольной функции от координат и целой рациональной функции импульсов, то соответствующий ей оператор получается заменой в этой функции импульса на соответствующий оператор

$$F(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \rightarrow \hat{F} = F(\mathbf{r}, -i\hbar\nabla). \quad (7,7)$$

Если функция F является функцией, содержащей произведения координат и импульсов, то, вообще говоря, не всякий оператор \hat{F} , полученный из F по правилу (7,7), будет самосопряженным, так как не всякое произведение самосопряженных операторов будет самосопряженным.

Произведением операторов $\hat{F}\hat{K}$ называется оператор, действие которого на функцию сводится к последовательному применению сначала оператора \hat{K} , а затем \hat{F} . Вообще говоря, произведение операторов зависит от порядка сомножителей:

$$\hat{F}\hat{K}\psi \neq \hat{K}\hat{F}\psi.$$

Если имеются два оператора, произведение которых не зависит от порядка сомножителей, то говорят, что они *коммутируют* друг с другом.

Выясним условие, при котором произведение самосопряженных (эрмитовых) операторов является самосопряженным. В общем случае, если $\hat{F} = \hat{F}^\dagger$ и $\hat{K} = \hat{K}^\dagger$, то

$$\int \psi^* \hat{F}\hat{K}\psi \, d\tau = \int \psi \hat{K}^* \hat{F}^* \psi^* \, d\tau, \quad (7,8)$$

или в краткой операторной записи

$$(\hat{F}\hat{K})^\dagger = \hat{K}^\dagger \hat{F}^\dagger = \hat{K}\hat{F}, \quad (7,8a)$$

т. е. эрмитово сопряженный оператор произведения равен произведению эрмитово сопряженных операторов, взятых в обратном порядке.

Действительно, используя самосопряженность оператора \hat{F} , можно написать $\int \psi^* \hat{F}(\hat{K}\psi) \, d\tau = \int (\hat{K}\psi) \hat{F}^* \psi^* \, d\tau$. Учитывая далее самосопряженность оператора \hat{K} , имеем $\int (\hat{K}\psi) \hat{F}^* \psi^* \, d\tau = \int \psi \hat{K}^* \hat{F}^* \psi^* \, d\tau$, что и доказывает равенство (7,8).

Если самосопряженные операторы коммутируют, то их произведение является самосопряженным, что непосредственно следует из (7,8a)

$$(\hat{F}\hat{K})^\dagger = \hat{K}\hat{F} = \hat{F}\hat{K},$$