

Ю. А. Байков, В. М. Кузнецов

Квантовая механика



ИЗДАТЕЛЬСТВО

БИНОМ

Ю. А. Байков, В. М. Кузнецов

Квантовая механика

Учебное пособие

Допущено

Научно-методическим советом по физике
Министерства образования и науки Российской Федерации
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по техническим направлениям подготовки
и специальностям



Москва
БИНОМ. Лаборатория знаний

УДК 530.1
ББК 22.31
Б18

Байков Ю. А.

Б18 Квантовая механика : учебное пособие / Ю. А. Байков, В. М. Кузнецов. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. — 291 с. : ил.

ISBN 978-5-9963-1159-0

Учебное пособие предназначено для подготовки специалистов в области наукоемких технологий, связанных с квантовой физикой микромира, в частности, для подготовки студентов по направлению «Наноматериалы и нанотехнологии». В книге подробно изложены основные виды формализма квантовой механики, включая операторную алгебру, матричную механику и скобочный аппарат Дирака. Значительное внимание уделено приближенным квантово-механическим методам, широко применяемым в квантовой химии. В соответствии с требованиями новых образовательных стандартов в книгу включены элементы развивающегося направления квантовой механики, а именно квантовой теории кубитов, которое связано с проектированием и созданием в будущем квантовых компьютеров. Достаточное место отведено технике конкретных квантово-механических вычислений. Учебное пособие сочетает строгое изложение фундаментальных основ теории с рассмотрением современных задач, требующих квантово-механического подхода.

Для студентов и аспирантов высших технических учебных заведений, а также преподавателей физики и других естественнонаучных дисциплин в технических вузах.

УДК 530.1
ББК 22.31

Учебное издание

Байков Юрий Алексеевич, Кузнецов Вадим Михайлович

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

Учебное пособие

Ведущий редактор *И. Я. Ицхоки*. Художник *Н. А. Новак*
Технический редактор *Е. В. Денюкова*. Корректор *Е. Н. Клитина*
Компьютерная верстка: *В. И. Савельев*

Подписано в печать 13.12.12. Формат 70×100/16.

Усл. печ. л. 24,05. Тираж 1000 экз. Заказ

Издательство «БИНОМ. Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272, e-mail: binom@Lbz.ru, <http://www.Lbz.ru>

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	6
Введение	7
Глава 1. Операторное представление квантовой механики	9
1.1. Квантово-механические постулаты. Собственные функции и собственные значения квантово-механических операторов. Уравнения Лагранжа и Гамильтона	9
1.2. Волновая функция и ее интерпретация в связи с измерениями.	16
1.3. Классификация операторов квантовой механики.	23
1.4. Основное уравнение квантовой механики. Гамильтониан и оператор импульса	28
1.5. Уравнение Шредингера. Собственные функции и собственные значения оператора энергии и их свойства	35
1.6. Стационарные состояния. Общее решение уравнения Шредингера в произвольный момент времени. Теорема Эренфеста	39
1.7. Задача двух тел в системе центра масс	46
1.8. Атомные структуры в системе центра масс	48
1.9. Приближение Борна—Оппенгеймера	54
1.10. Молекулярные структуры в приближении Борна—Оппенгеймера	57
1.11. Собственные функции и собственные значения оператора импульса. Условия нормировки в случаях ограниченного и неограниченного пространства. Дельта-функция Дирака и ее свойства	59
1.12. Разложение волновой функции по собственным функциям оператора импульса системы, обладающим свойством полноты	64
1.13. Собственные функции и собственные значения оператора координаты	67
1.14. Коммутаторы и антикоммутаторы квантовой механики. Движение заряженной нерелятивистской частицы в произвольном электромагнитном поле. Оператор силы Лоренца в квантовой механике	70
1.15. Соотношения неопределенностей для канонически сопряженных величин	77
Глава 2. Матричное представление квантовой механики	84
2.1. Матрицы и их свойства. Нулевая, единичная и постоянная матрицы	84
2.2. Преобразование матриц и их диагонализация	87
2.3. Свойства эрмитовых и унитарных матриц. Матрица унитарного преобразования	89
2.4. Матрица энергии и ее координатное представление. Представление волновой функции в виде унитарной матрицы	97
2.5. Уравнения движения в операторной и матричной формах. Интегралы движения. Оператор четности как интеграл движения	101

2.6. Система собственных функций оператора энергии как унитарная матрица	104
Глава 3. «Бра-кет» формализм Дирака	107
3.1. «Бра-» и «кет-векторы» Дирака и их свойства	107
3.2. Аналогия «бра-кет» формализма с матричным представлением квантовой механики. Гипервириальная теорема	108
3.3. Проекционные операторы. След проекционного оператора	112
3.4. Разложение единицы через проекционные операторы	115
3.5. Спектральное разложение эрмитовых и неэрмитовых операторов по их собственным векторам в «бра-кет» формализме	116
3.6. Однородные функции и теорема Эйлера для однородных функций	118
3.7. Теорема вириала в классической механике.	119
Глава 4. Вариационный принцип в квантовой механике	121
4.1. Среднее значение энергии основного состояния квантовой системы	121
4.2. Связь вариационного принципа с уравнением Шредингера	123
4.3. Вариационный принцип для возбужденных состояний	125
4.4. Дифференциальная теорема Гельмана-Фейнмана	127
4.5. Интегральная теорема Гельмана-Фейнмана	128
4.6. Теорема вириала в квантовых системах с однородной потенциальной энергией	130
4.7. Связь вариационного принципа с изменением масштаба пространственных координат	133
4.8. Теорема вириала в приближении Борна—Оппенгеймера	135
Глава 5. Теория возмущений	139
5.1. Невырожденная теория возмущений	139
5.2. Резольвента и ее применение в теории возмущений	142
5.3. Теорема Вигнера. Вычисление точных поправок к энергии	146
5.4. Вариационный метод в теории возмущений	151
5.5. Вырожденная теория возмущений.	155
5.6. Теория возмущений Бриллюэна—Вигнера	158
5.7. Сравнение различных методов теории возмущений	161
Глава 6. Момент импульса и его представление в квантовой механике	168
6.1. Операторы компонент момента импульса и их коммутаторы	168
6.2. Собственные функции оператора момента импульса	172
6.3. Собственные значения оператора момента импульса и его компонент	175
6.4. Матричное представление момента импульса и его проекций	178
6.5. Выражения для матричных элементов операторов компонент момента импульса	181
6.6. Сложение операторов момента импульса и его компонент	184
Глава 7. Тождественные частицы и спин. Квантово-механические спиноры	188
7.1. Симметричные и антисимметричные волновые функции квантовых систем	188
7.2. Линейные комбинации несимметризованных волновых функций. Различимость тождественных частиц	189

7.3. Детерминант Слэтера и принцип Паули для тождественных частиц . . .	191
7.4. Спин-орбитали	194
7.5. Спиновые состояния многоэлектронных систем	196
7.6. Операторы перестановок и антисимметризации	201
7.7. Понятие проекционного оператора	203
7.8. Оператор антисимметризации и его коммутационные свойства	206
7.9. Спиновые функции электрона и их представление в матричной форме . .	208
7.10. Двух- и трехэлектронные спиновые функции	210
7.11. Симметричные и антисимметричные спиноры двух- и трехэлектронных систем	212
Глава 8. Квантово-механическое описание состояний атомов легких и тяжелых химических элементов	215
8.1. Атом водорода. Собственные функции (водородные орбитали) и собственные значения оператора Гамильтона для атома водорода и водородоподобных атомов	215
8.2. Самосогласованное поле. Обменное взаимодействие электронов в атоме гелия и молекуле водорода	224
8.3. Вариационный метод в модели двухэлектронной системы. Приближение Хартри	231
8.4. Уравнение Томаса—Ферми для многоэлектронных атомов	237
Глава 9. Взаимосвязь «бра-кет» формализма Дирака с операторным и матричным представлениями квантовой механики	244
9.1. Зависимость амплитуд вероятности от координаты. Волновая функция как амплитуда вероятности	244
9.2. Связь уравнений Гамильтона и Шредингера	249
9.3. Симметрия и законы сохранения	250
9.4. Средние энергии в «бра-кет» представлении	256
Глава 10. Квантовая механика кубитов	262
10.1. Матрица плотности квантовых систем и ее свойства	262
10.2. Одно- и двухкубитовые квантовые системы. Чистые и смешанные состояния однокубитовых систем	265
10.3. Основные виды однокубитовых квантовых операций	267
10.4. Квантовые состояния двухкубитовых систем. Квантовая когерентность векторов состояний кубитов.	269
10.5. Интерферометр Маха-Цендера и его описание однокубитовыми операциями	270
10.6. Двухкубитовые квантовые операции.	272
10.7. Запутанные состояния кубитов и их описание матрицей плотности двухкубитовых систем	274
10.8. Вектор состояния двухкубитовых систем и его разложение по базисным функциям кубитов (разложение Шмидта)	278
10.9. Энтропия фон Ноймана и ее связь с матрицей плотности двухкубитовых систем	279
10.10. Классификация кубитовых состояний для бозонов и фермионов	280
Заключение	287
Литература	288

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемая читателям книга «Квантовая механика», наряду с вышедшим в 2011 г. учебным пособием тех же авторов «Физика конденсированного состояния», написана по материалам лекций, читаемых в РХТУ им. Д.И. Менделеева в расширенном курсе физики для подготовки специалистов по направлению «Наноматериалы и нанотехнологии».

Выбор тематики для предлагаемого варианта квантовой механики определялся требованиями новых образовательных стандартов для высших технических учебных заведений. В книге подробно изложены основные виды формализма квантовой механики, включая операторную алгебру, матричную механику Гайзенберга и «скобочный» аппарат Дирака. Последний существен в связи с тем, что в образовательные стандарты включены элементы нового развивающегося направления квантовой механики, а именно теории кубитовых систем, которое связано с проектированием и созданием в будущем квантовых компьютеров. Этой теме в книге посвящена отдельная глава. Значительное внимание авторы уделили рассмотрению методов решения уравнения Шредингера в различных приближениях, в частности, методам теории возмущений, приближению Борна–Оппенгеймера, а также методам Хартри–Фока, широко применяемым в квантовой химии.

Достаточное внимание уделено технике конкретных квантово-механических вычислений, например, более подробному, чем в других изданиях, вычислению коммутаторов при определении силы Лоренца, вычислению энтропии фон Ноймана кубитовых систем и решению ряда других задач.

В целом учебное пособие сочетает строгое изложение фундаментальных основ теории с рассмотрением новых современных задач, требующих квантово-механического описания.

Академик П.Д. Саркисов

ВВЕДЕНИЕ

Современное состояние науки о материалах требует глубоких и прочных знаний в области фундаментальных достижений физики и химии микромира. Поскольку объем поступающей научной информации из года в год растет, возникает проблема систематизации и упорядочения известных ранее научных данных с вновь приобретаемыми. В последнее время большую значимость приобрели вопросы, связанные с нанотехнологиями и получением на их основе различных наноматериалов. Для решения многих практических задач в этой области требуются специалисты с достаточно широким кругозором в областях физики и химии микромира. В силу того, что физические и химические процессы, происходящие в микромире, основаны на формализме квантовой механики, возникает проблема изложения этой дисциплины с учетом современных достижений в ее развитии. Предлагаемая книга основана на курсе лекций, читаемых студентам РХТУ им. Д.И. Менделеева по направлениям подготовки, требующим прохождения углубленного курса физики, частью которого является квантовая механика.

Одна из важнейших целей, стоящих перед авторами, состояла в том, чтобы дать читателю ясное понимание формализма квантовой механики, в частности, операторной алгебры и матричной механики, для решения прикладных вычислительных задач, неизбежно возникающих при исследовании процессов молекулярно-атомных взаимодействий в веществе, которые составляют основу физики и химии микромира. Особое внимание было уделено описанию различных приближенных подходов квантово-механического формализма, играющих значительную роль при проведении конкретных квантово-механических вычислений и оценок физических параметров в атомных и молекулярных системах. Это относится прежде всего к анализу молекулярных гамильтонианов в приближении Борна–Оппенгеймера, методу теории возмущений Рэлея–Шредингера и Бриллюэна–Вигнера и особенно к методам Хартри–Фока, столь часто используемым в квантовой химии.

Большое внимание авторы уделили изложению вариационного принципа в квантовой трактовке формальных методов, которые применяются в операторной алгебре и матричной механике Гайзенберга. В частности, это относится к получению уравнения Шредингера, а также к доказательствам теорем Гельмана–Фейнмана и теоремы вириала для квантовых систем с однородной потенциальной энергией в приближении Борна–Оппенгеймера.

Особое место в книге отведено «бра-кет» формализму Дирака и его связи с операторной алгеброй, что очень важно для изложения новейших иссле-

дований в области квантовой механики кубитов. В частности, это относится к описанию одно- и двухкубитовых систем и соответствующих квантовых операций. Это направление в квантовой механике интенсивно развивается во всем мире и имеет большие перспективы, связанные с созданием квантовых компьютеров.

Одной из задач авторов являлось ознакомить читателей с техникой конкретных квантово-механических вычислений с использованием известных теорем и канонов операторной алгебры, матричной механики, операций с кубитовыми системами. Наглядно это лучше всего проявляется при использовании формализма матричной алгебры спиноров одно-, двух- и трехэлектронных систем, с помощью которого можно получить много информации, связанной с изучением квантовых состояний легких химических элементов периодической системы Менделеева.

В предлагаемом варианте курса «Квантовая механика» авторы отошли от традиционной трактовки соотношения неопределенностей, поскольку точные квантово-механические расчеты указывают на несколько иной числовой коэффициент связи этого соотношения с постоянной Планка. Более подробно, чем ранее, изложена процедура вычисления коммутаторов при определении оператора силы Лоренца и в некоторых других задачах. Вместе с тем, учитывая учебную направленность издания, при изложении традиционных разделов квантовой механики авторы опирались на методику изложения таких известных учебников и монографий, как «Механика» и «Квантовая механика» Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица; «Квантовая механика» Л. Шиффа; «Квантовая механика» Э. Ферми; «Фейнмановские лекции по физике» Р. Фейнмана, Р. Лейтона и М. Сэндса, а также на недавно вышедшую книгу И. Майера «Избранные главы квантовой химии».

Прочтение предлагаемого варианта «Квантовой механики», по мнению авторов, продолжит знакомство читателя с основами математического анализа, матричной и линейной алгебры, а также с квантовыми представлениями о микромире в рамках углубленного курса физики РХТУ им. Д.И. Менделеева. Книга рассчитана на студентов, аспирантов, преподавателей и научных работников, занимающихся изучением физики и химии микромира, а также проблемами, стоящими перед современным материаловедением, в частности, в таких областях, как наноматериалы и технологии их получения.

Авторы признательны профессору НИУ МФТИ Ю.В. Петрову за просмотр рукописи и ряд замечаний.

ГЛАВА 1

ОПЕРАТОРНОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

1.1. Квантово-механические постулаты. Собственные функции и собственные значения квантово-механических операторов. Уравнения Лагранжа и Гамильтона

Известно, что в классической механике движение механической системы определяется принципом наименьшего действия, или принципом Гамильтона. Согласно этому принципу каждая механическая система состоящая из « s » частиц (элементов) характеризуется определенной функцией $L(q_1, q_2, \dots, q_s, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_s, t)$ или кратко $L(q_i, \dot{q}_i, t)$, где $q_i(t)$ ($i = 1, \dots, s$) — обобщенные координаты частиц, $\dot{q}_i(t)$ их производные по времени (обобщенные скорости); t — время. Пусть в моменты времени t_1 и t_2 система занимает определенные положения, характеризуемые двумя наборами координат $q^{(1)}, q^{(2)}$, тогда в интервале

$[t_1, t_2]$ система движется таким образом, что интеграл $S = \int_{t_1}^{t_2} L(q_i, \dot{q}_i, t) dt$, называемый действием, имеет наименьшее возможное значение. Функция $L(q_i, \dot{q}_i, t)$ называется функцией Лагранжа. Зависимость функции Лагранжа от переменных q_i и \dot{q}_i является выражением того факта, что механическое состояние системы полностью определяется заданием в любой момент времени координат и скоростей всех частиц. Для упрощения последующих рассуждений предположим, что рассматриваемая система обладает одной степенью свободы, т. е. характеризуется одной функцией $q(t)$ и ее производной $\dot{q}(t)$. Пусть $q(t)$ — то значение функции, называемой динамической переменной, при которой действие S имеет наименьшее значение. Это означает, что интеграл S возрастает при замене $q(t)$ на любую другую функцию $q(t) + \delta q(t)$, где $\delta q(t)$ — малая вариация функции $q(t)$ во всем временном интервале $[t_1, t_2]$. Из требований $q(t_1) = q(t_1) + \delta q(t_1)$, $q(t_2) = q(t_2) + \delta q(t_2)$, вытекает, что $\delta q(t_1) = \delta q(t_2) = 0$.

Изменение действия S при замене $q(t)$ на $q(t) + \delta q(t)$ дается разностью

$$\delta S = \int_{t_1}^{t_2} L(q + \delta q, \dot{q} + \delta \dot{q}, t) dt - \int_{t_1}^{t_2} L(q, \dot{q}, t) dt.$$

Разложение по степеням δq и $\delta \dot{q}$ этой разности (в подынтегральном выражении) начинается с членов первого порядка. Необходимым условием мини-

мальности S является обращение в нуль совокупности этих членов разложения. Иначе говоря, первая вариация действия S должна быть равна нулю, т.е. принцип наименьшего действия означает равенство

$$\delta S = \delta \int_{t_1}^{t_2} L(q, \dot{q}, t) dt = 0, \quad (1.1.1)$$

или

$$\int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial L}{\partial q} \delta q + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \delta \dot{q} \right) dt = 0.$$

Замечая, что $\delta \dot{q} = \frac{d}{dt} \delta q$ и интегрируя второй член в (1.1.1) по частям, получим:

$$\delta S = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \delta q \Big|_{t_1}^{t_2} + \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial L}{\partial q} - \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right) \delta q dt = 0. \quad (1.1.2)$$

Поскольку $\delta q(t_1) = \delta q(t_2) = 0$, первый член в (1.1.2) исчезает, а условие равенства нулю первой вариации действия при произвольном $\delta q(t)$ означает справедливость следующего уравнения $-\frac{\partial L}{\partial q} + \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right) = 0$. При наличии s степеней свободы необходимо варьировать « s » различных функций $q_i(t)$, ($i = 1, \dots, s$). Очевидно в результате мы получим систему s дифференциальных уравнений вида

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, s), \quad (1.1.3)$$

называемых уравнениями Лагранжа. С математической точки зрения это система s дифференциальных уравнений 2-го порядка относительно s неизвестных функций $q_i(t)$. Общее решение такой системы содержит $2s$ произвольных постоянных, для определения которых необходимо знать начальные условия в момент времени $t = 0$, например, значения всех начальных координат и скоростей элементов этой механической системы [1].

Рассмотрим действие S как величину, характеризующую движение механической системы по истинным траекториям, для которых справедлив вариационный принцип наименьшего действия, и сравним значения для траекторий, имеющих общее начало $q(t_1) = q^{(1)}$, но различные положения в момент времени t_2 . Другими словами, будем рассматривать интеграл действия для истинных траекторий как функцию координат, зависящую от верхнего предела интегрирования. Изменение действия при переходе от одной траектории к другой (в случае одной степени свободы) дается выражением (1.1.2). Поскольку все истинные траектории действительного движения удовлетворяют уравнениям Лагранжа, интеграл в (1.1.2) равен нулю. В первом члене выражения (1.1.2), в силу того, что все траектории начинаются в одной точке, можно положить $\delta q(t_1) = 0$, а вариацию $\delta q(t_2)$ обозначить как δq . Определив частную производ-

ную функции Лагранжа $\frac{\partial L}{\partial \dot{q}}$ как обобщенный импульс p , окончательно получим, что $\delta S = p\delta q$. В случае произвольного числа степеней свободы механической системы будем иметь

$$\delta S = \sum_i p_i \delta q_i. \quad (1.1.4)$$

Отсюда следует, что частные производные от действия по обобщенным координатам равны соответствующим обобщенным импульсам

$$\frac{\partial S}{\partial q_i} = p_i. \quad (1.1.5)$$

Действие S можно рассматривать и как явную функцию времени. По определению действия, его полная производная по времени вдоль траектории равна

$$\frac{dS}{dt} = L. \quad (1.1.6)$$

С другой стороны, рассматривая S как функцию координат и времени и используя формулу (1.1.5), можно записать

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\partial S}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial S}{\partial q_i} \dot{q}_i = \frac{\partial S}{\partial t} + \sum_i p_i \dot{q}_i,$$

откуда, используя (1.1.6), получаем:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = L - \sum_i p_i \dot{q}_i.$$

Вводя функцию Гамильтона по формуле $H = \sum_i p_i \dot{q}_i - L$, имеем окончательно:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -H(q_i, p_i). \quad (1.1.7)$$

Используя эту формулу, можно записать дифференциал действия в виде

$$dS = \sum_i p_i dq_i - H dt. \quad (1.1.8)$$

Это выражение определяет dS как функцию от координат и времени, а само действие можно записать в виде интеграла

$$S = \int \left(\sum_i p_i dq_i - H dt \right). \quad (1.1.9)$$

Предполагая для краткости наличие в системе одной координаты и одного импульса, для вариации действия имеем

$$\delta S = \int \left\{ \delta p dq + p \delta q - \frac{\partial H}{\partial q} \delta q dt - \frac{\partial H}{\partial p} \delta p dt \right\} = 0.$$

Представляя второе слагаемое в виде $pd\delta q = d(p\delta q) - \delta q dp$ и интегрируя первый член, имеем [1]:

$$\delta S = \int \left\{ \delta p \left(dq - \frac{\partial H}{\partial p} dt \right) - \delta q \left(dp + \frac{\partial H}{\partial q} dt \right) \right\} + p\delta q = 0.$$

На границах интегрирования мы должны положить $\delta q = 0$. В таком случае при произвольных независимых δq и δp вариация действия может быть равна нулю лишь при выполнении условий $dq - \frac{\partial H}{\partial p} dt = 0$, $dp + \frac{\partial H}{\partial q} dt = 0$. После деления обоих уравнений на dt , получаем известные уравнения Гамильтона:

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p}; \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q}. \quad (1.1.10)$$

Ввиду независимости обобщенных координат q_i и импульсов p_i в случае s -степеней свободы вместо (1.1.10) будем иметь систему $2s$ дифференциальных уравнений 1-го порядка $\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p_i}$; $\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$ ($i = 1, 2, \dots, s$), которую называют канонической для динамических переменных q_i, p_i . Переход от одного набора независимых переменных к другому осуществляется с помощью преобразований Лежандра.

В отличие от уравнений Лагранжа (1.1.3), которые инвариантны относительно любых преобразований Лежандра от одних обобщенных координат к другим, уравнения Гамильтона могут сохранять свой канонический вид лишь при соблюдении определенных условий. Пусть уравнения движения Гамильтона в новых переменных P, Q с новой функцией $H'(P, Q)$ имеют вид:

$$\dot{Q}_i = \frac{\partial H'}{\partial P_i}; \quad \dot{P}_i = -\frac{\partial H'}{\partial Q_i}.$$

При этом преобразования $Q_i = Q_i(q, p, t)$, $P_i = P_i(q, p, t)$ называют каноническими, содержащими все $2s$ независимых переменных q и p .

Как было показано выше, канонические уравнения Гамильтона могут быть получены из принципа наименьшего действия, записанного в виде

$$\delta \int \left(\sum_i p_i dq_i - H dt \right) = 0. \quad (1.1.11)$$

Для того, чтобы новые переменные P_i и Q_i удовлетворяли уравнениям Гамильтона, для них также должен быть справедлив принцип наименьшего действия [1]

$$\delta \int \left(\sum_i P_i dQ_i - H' dt \right) = 0. \quad (1.1.12)$$

Но выражения (1.1.11) и (1.1.12) будут эквивалентными друг другу лишь при условии, что их подынтегральные выражения отличаются на полный диф-

ференциал произвольной функции F координат, импульсов и времени. Тогда разность обоих интегралов будет несущественной при варьировании постоянной, образуемой разностью значений F на пределах интегрирования. Следовательно, должно выполняться условие

$$\sum_i p_i dq_i - H dt = \sum_i P_i dQ_i - H' dt + dF.$$

Всякое каноническое преобразование характеризуется своей функцией F , называемой производящей функцией. Очевидно полный дифференциал производящей функции равен

$$dF = \sum_i p_i dq_i - \sum_i P_i dQ_i + (H' - H) dt. \quad (1.1.13)$$

Предполагая, что производящая функция зависит только от старых q_i и новых Q_i — координат и времени, имеем: $F = F(q, Q, t)$.

$$p_i = \frac{\partial F}{\partial q_i}, \quad P_i = -\frac{\partial F}{\partial Q_i}, \quad H' = H + \frac{\partial F}{\partial t}. \quad (1.1.14)$$

При заданной функции F формулы (1.1.14) устанавливают связь между старыми (p_i, q_i) и новыми (P_i, Q_i) динамическими переменными, а также определяют новую функцию Гамильтона через старую. Однако можно выразить производящую функцию через старые координаты q_i и новые импульсы P_i . Тогда, переписывая уравнение (1.1.13) в виде

$$d\left(F + \sum_i P_i Q_i\right) = \sum_i p_i dq_i + \sum_i Q_i dP_i + (H' - H) dt$$

и вводя новую производящую функцию $\Phi(q, P, t) = F + \sum_i P_i Q_i$, получим следующую систему канонических уравнений Гамильтона:

$$p_i = \frac{\partial \Phi}{\partial q_i}, \quad Q_i = \frac{\partial \Phi}{\partial P_i}, \quad H' = H + \frac{\partial \Phi}{\partial t}. \quad (1.1.15)$$

Аналогичным образом можно перейти к формулам канонических преобразований, выраженных через производящие функции от переменных p и Q , либо p и P . Во всех подобных случаях связь между новой и старой гамильтоновыми функциями выражается через частную производную по времени от производящей функции. В частности, если эта производящая функция не зависит от времени, то $H' = H$. В этом случае для получения новой функции Гамильтона достаточно заменить в старой функции H величины p и q через новые динамические переменные P и Q .

Разнообразие канонических преобразований в гамильтоновом методе лишает понятия обобщенных координат и импульсов их первоначального смысла. Поскольку преобразования Лежандра $Q_i = Q_i(p, q, t)$, $P_i = P_i(p, q, t)$ связывают каждую из величин P, Q как с координатами q , так и с импульсами p , то переменные Q не имеют смысла чисто пространственных координат, это же относится и к переменным P . Например, в преобразовании $Q_i = p_i, P_i = -q_i$,

которому соответствует производящая функция $F = \sum_i q_i Q_i$, канонический вид уравнений не меняется, но происходит простое переименование координат и импульсов механической системы.

Ввиду этой условности переменные p и q в гамильтоновом методе записи уравнений движения обычно называют *канонически сопряженными величинами* или *каноническими динамическими переменными* [1].

Понятия динамических переменных (координаты и импульсы микро-частиц) справедливы и в квантовой механике, но в ней под этим термином обычно понимают любую физическую величину, связанную с так называемыми квантовыми состояниями физической системы и отвечающую следующим квантово-механическим постулатам [2].

Первый постулат. Каждая динамическая переменная, характеризующая движение частицы, может быть представлена линейным оператором, или иначе говоря, каждой динамической переменной можно поставить в соответствие линейный оператор $\hat{\Omega}$.

При этом с каждым оператором $\hat{\Omega}$ связано линейное квантово-механическое уравнение вида

$$\hat{\Omega}u_\omega = \omega u_\omega, \quad (1.1.16)$$

служащее для определения так называемых *собственных функций* u_ω и *собственных значений* ω квантово-механического оператора $\hat{\Omega}$.

Второй постулат. В результате измерения динамической переменной, характеризваемой оператором $\hat{\Omega}$, может быть получено лишь одно какое-либо из собственных значений ω этого оператора. Очевидно, что *собственные значения всех квантово-механических операторов, поставленных в соответствие измеряемым в эксперименте физическим переменным, являются вещественными величинами.*

В отличие от классической механики, где каждое состояние частицы или системы частиц считается полностью определенным, если в заданный момент времени все координаты и импульсы элементов системы известны, *квантово-механическое состояние носит вероятностный характер.* Вероятность перехода частицы (системы частиц) из одного квантового состояния в другое определяется заданием так называемой *волновой функции* системы $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_n, t)$, зависящей от динамических переменных. При этом $|\Psi|^2 d\Gamma$, где $d\Gamma = d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_n, d\vec{p}_1, \dots, d\vec{p}_n$ — элемент фазового координатно-импульсного пространства Гильберта, есть вероятность того, что система частиц имеет координаты, заключенные в интервалах $\vec{r}_i \div \vec{r}_i + d\vec{r}_i$ ($i = 1, \dots, n$) и импульсы в интервалах $\vec{p}_i \div \vec{p}_i + d\vec{p}_i$. Предполагается, что волновая функция Ψ описывает квантовые состояния, в которых динамическая переменная, характеризующая квантово-механическим оператором $\hat{\Omega}$, может принимать фиксированные собственные значения ω .

Если допустить, что все собственные функции оператора динамической переменной образуют полную систему в том смысле, что по ним можно раз-

ложить произвольную непрерывную функцию, то справедливо следующее утверждение.

Третий постулат. Любую волновую функцию Ψ можно разложить по собственным функциям u_{ω} оператора $\hat{\Omega}$, если они обладают свойством полноты, т.е. $\Psi(q) = \sum_{\omega} c_{\omega} u_{\omega}(q)$.

Согласно статистической интерпретации волновой функции, в координатно-импульсном пространстве имеется большое число неперекрывающихся областей, в каждой из которых может находиться частица, описываемая данной волновой функцией Ψ . Будем измерять некоторую связанную с частицей динамическую переменную, характеризуемую оператором $\hat{\Omega}$. Тогда имеет место четвертый постулат.

Четвертый постулат. Число измерений, при которых получается собственное значение ω оператора $\hat{\Omega}$, пропорционально квадрату абсолютной величины $|c_{\omega}|^2$ в разложении волновой функции $\Psi(q) = \sum_{\omega} c_{\omega} u_{\omega}$.

Отсюда следует, что получить при измерении точное значение ω динамической переменной можно лишь в том случае, если волновая функция, описывающая частицу в произвольном состоянии, совпадает с соответствующей собственной функцией u_{ω} .

Помимо вышеупомянутых постулатов в основе квантовой механики лежат принципы, дающие качественную характеристику ее физического содержания как науки. Первый из них — *принцип неопределенности*, был открыт В. Гейзенбергом в 1927 г. [2]. Согласно этому принципу, невозможно одновременно точно определить две канонически сопряженные физические переменные. Примерами таких переменных могут быть координата частицы x в прямоугольной декартовой системе и соответствующая компонента импульса p_x ; z — компонента момента импульса частицы J_z и угол поворота φ в плоскости (xy) ; энергия частицы E и момент времени t , в который она измеряется и т.д. В количественной формулировке принцип утверждает, что произведение неопределенностей значений двух канонически связанных друг с другом переменных, например, $\Delta p_x \cdot \Delta x$ по порядку величины должно быть не меньше постоянной Планка h , деленной на 2π ($\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,054 \cdot 10^{-34}$ Дж · с) [3], т.е.

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar, \Delta \varphi \Delta J_z \geq \hbar, \Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar. \quad (1.1.17)$$

Второй принцип, являющийся дополнением к первому, известен как *принцип дополнительности* и впервые был введен в 1928 г. Н. Бором [4—6]. Согласно этому принципу, атомные явления невозможно описывать методами, принятыми в классической механике. Ряд величин, дополняющих друг друга при классическом описании поведения частицы, фактически являются взаимно исключающими. С точки зрения эксперимента принцип дополнительности означает, что точность измерения физических приборов не может превышать требований принципа неопределенности. Очевидно, этот принцип связан с законом природы, согласно которому при попытке более точно измерить одну

из величин, принадлежащих к паре канонических переменных, другая претерпевает изменения, которые невозможно точно определить, не нарушая результатов измерения первой величины.

Эта ситуация в корне отлична от той, что имеет место в классической физике. Принцип дополнительности является типичным примером существенного ограничения классической точки зрения, согласно которой атомные системы можно описывать независимо от средств, с помощью которых они наблюдаются. С другой стороны интерпретация принципа неопределенности с помощью принципа дополнительности не связана с опытом и не может быть им объяснена [7—10].

Принцип неопределенности можно получить с помощью формализма квантовой теории с использованием понятий операторной алгебры и в соответствии с методом, каким он был впервые введен Гейзенбергом (см. п. 1.15). Поэтому далее изложим основы формализма алгебры операторов нерелятивистской квантовой теории, необходимые для понимания квантово-механического описания физических процессов, протекающих в микромире.

1.2. Волновая функция и ее интерпретация в связи с измерениями

Все процессы измерения в квантовой механике разделяют на две категории. Одну из них составляют измерения, которые не приводят с достоверностью (т.е. вероятностью, равной единице) к однозначному результату. В другую входят измерения, приводящие с достоверностью к данному результату. Именно эти измерения играют в квантовой механике основную роль. Определяемые ими количественные характеристики состояния есть то, что в квантовой механике называют физическими величинами.

Большую роль в квантовой механике играют наборы физических величин, обладающие следующим свойством: если эти величины измеримы одновременно и имеют определенные значения, то уже никакая другая физическая величина, не являющаяся их функцией, не может иметь в этом состоянии определенное значение. Такие физические величины составляют полный набор, который иногда может сводиться всего к одной величине.

Перейдем к изложению основ математического аппарата квантовой механики (квантово-механического формализма). Будем обозначать через q совокупность координат квантовой системы, а посредством dq — произведение дифференциалов этих координат, или элемент объема *конфигурационного пространства* системы. Для одной частицы dq совпадает с элементом объема dV физического пространства. Каждое состояние квантовой системы в заданный момент времени может быть описано функцией координат $\Psi(q)$, называемой волновой функцией (или амплитудой вероятности).

При этом выражение $|\Psi(q)|^2 dq$ есть вероятность того, что произведенное над системой измерение обнаружит значение координат частицы в элементе dq конфигурационного пространства. Поскольку функция Ψ в общем случае

[. . .]

Байков Юрий Алексеевич – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики РХТУ им. Д. И. Менделеева, автор более 100 научных трудов по квантовой механике и физике твердого тела, в том числе монографии по математическому моделированию процессов кристаллизации и учебника по физике конденсированного состояния.

Кузнецов Вадим Михайлович – доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой физики РХТУ им. Д. И. Менделеева, профессор НИУ МФТИ, автор более 100 публикаций в области кинетической теории многоатомных газов, неравновесных газовых течений, фрактальных моделей макро- и наноструктур, монографии по концептуальным проблемам современной физики и учебника по физике конденсированного состояния.

Учебное пособие предназначено для подготовки специалистов в области наукоемких технологий, связанных с квантовой физикой микромира. В нем подробно изложен математический аппарат квантовой механики, включая операторную алгебру, матричную механику и скобочный формализм Дирака. Значительное внимание уделено приближенным квантово-механическим методам, в частности, анализу молекулярных гамильтонианов в приближении Борна–Оппенгеймера, теории возмущений Рэлея–Шредингера и Бриллюэна–Вигнера, а также методам Хартри–Фока, широко применяемым в квантовой химии. Отдельная глава посвящена исследованию запутанных состояний квантовых систем и теории кубитов, которые являются важнейшими ресурсами развития квантовой информатики, а также проектирования и создания квантовых компьютеров.

Для студентов и аспирантов высших технических учебных заведений, а также преподавателей физики и других естественнонаучных дисциплин в технических вузах.