

1.1. Матричная формулировка квантовой механики

Уравнение Шредингера. Собственно
энергетическое представление.
Инварианты матриц

Уравнение Шредингера

- Согласно постулату квантовой механики, состояние системы может быть описано определенной функцией координат, причем квадрат модуля этой функции определяет распределение вероятностей значений координат. Эта функция Ψ называется *волновой функцией*
- *Принцип суперпозиции состояний* квантовой механики: все уравнения, которым удовлетворяют волновые функции, должны быть линейными по Ψ
- Волновая функция полностью определяет состояние физической системы
- Уравнение Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$$

- \hat{H} – линейный оператор, называемый *гамильтоновым оператором* или *гамильтонианом*

Уравнение Шредингера

- Основная задача квантовой механики для стационарных состояний (частный случай спектральной задачи Штурма – Лиувилля):

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- Связь нестационарного и стационарных решений:

$$\Psi(q, t) = \sum_n a_n \Phi_n(q) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

- Матричные элементы оператора энергии – элементы гамильтоновой матрицы:

$$H_{nm} = \int \Phi_n^* H \Phi_m dx$$

- Секулярное уравнение:

$$H - EI = 0; \quad \Psi = \sum_n C_n \Phi_n; \quad \Psi = \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \dots \\ C_n \\ \dots \end{pmatrix}$$

Собственно энергетическое представление

- Представление, в котором гамильтонова матрица диагональна, называется *собственно энергетическим* или *собственным*:

$$H = \begin{pmatrix} E_1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & E_2 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & E_3 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$$

- Базис этого представления состоит из собственных функций гамильтониана:

$$H\Psi_m = E_m \Psi_m$$

- Если Ψ – собственная функция, отвечающая собственному значению E , то и $C\Psi$ (C – константа) есть собственная функция, отвечающая тому же собственному значению
- Если Ψ_1 и Ψ_2 – собственные функции, отвечающие собственному значению E , то и любая линейная комбинация $C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2$ есть собственная функция, отвечающая тому же значению E

Собственно энергетическое представление

- Собственные функции Ψ_1 и Ψ_2 , отвечающие различным собственным значениям, ортогональны
- Если два оператора физических величин L и M имеют общую систему собственных функций, то они коммутируют друг с другом:

$$[\hat{L}\hat{M}] = \hat{L}\hat{M} - \hat{M}\hat{L} = 0$$

- Если операторы коммутируют, то они имеют общую систему собственных функций
- Если какой-нибудь оператор (например, оператор числа частиц, оператор суммарного спина системы и т.д.) коммутирует с гамильтонианом, то в собственно энергетическом представлении, после нахождения спектра и волновых функций, соответствующие физические величины (число частиц, спин и т.д.) также являются вполне определенными, и сохраняют свое (собственное) конкретное значение

Пример. Система из трех СПИНОВ

$$H = \sum_{i,j=1}^3 \vec{S}_i \vec{S}_j$$

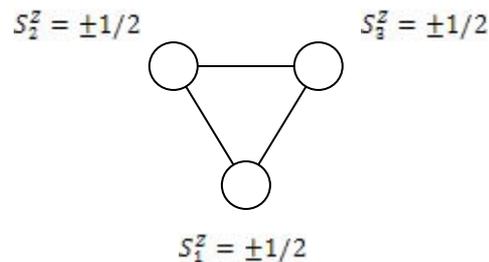
- Всего в системе будет 8 состояний, которые можно разбить на группы в соответствии с полным спином системы:

$$\Phi_1 = \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle, S^Z = \sum_i S_i^Z = -\frac{3}{2}; \quad \Phi_2 = \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, S^Z = \sum_i S_i^Z = -\frac{1}{2};$$

$$\Phi_3 = \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle, S^Z = \sum_i S_i^Z = -\frac{1}{2}; \quad \Phi_4 = \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle, S^Z = \sum_i S_i^Z = -\frac{1}{2};$$

$$\Phi_5 = \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, S^Z = \sum_i S_i^Z = \frac{1}{2}; \quad \Phi_6 = \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, S^Z = \sum_i S_i^Z = \frac{1}{2};$$

$$\Phi_7 = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle, S^Z = \sum_i S_i^Z = \frac{1}{2}; \quad \Phi_8 = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, S^Z = \sum_i S_i^Z = \frac{3}{2}.$$



Пример. Система из трех СПИНОВ

- Так как гамильтониан и оператор полного спина системы коммутируют, то гамильтонова матрица имеет блочно-диагональный вид и состоит из четырех блоков, каждый из которых отвечает одному из возможных четырех значений полного спина системы:

$$H_{\Phi} = \begin{pmatrix} 0.75 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -0.25 & 0.5 & 0.5 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.5 & -0.25 & 0.5 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.5 & 0.5 & -0.25 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -0.25 & 0.5 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.5 & -0.25 & 0.5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.5 & 0.5 & -0.25 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0.75 \end{pmatrix}$$

Инварианты матриц

- Процедура нахождения спектра сводится к преобразованию гамильтоновой матрицы к диагональному виду с помощью некоторого унитарного преобразования вида:

$$H' = S^{-1}HS$$

- Существуют различные методы численного решения этой задачи
- *Инвариантами* матриц называются такие характеристики матриц, которые не изменяются при унитарных преобразованиях
- В общем случае важнейшие инварианты даются

неинв:
матри

$$\det(H - \lambda I) = \begin{vmatrix} H_{11} - \lambda & H_{12} & \dots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} - \lambda & \dots & H_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} & H_{n2} & \dots & H_{nn} - \lambda \end{vmatrix} = \text{уравнением}$$
$$= (-1)^n \lambda^n + (-1)^{n-1} \sum H_{ii} \lambda^{n-1} + \dots + \det(H)$$

Инварианты матриц

- Коэффициенты характеристического полинома являются инвариантами, в частности:

- След матрицы

$$\text{Tr}(H) = \sum_i H_{ii}$$

- Определитель матрицы

$$\det(H)$$

- Важными инвариантами являются корни характеристического уравнения матрицы – собственные значения матрицы. Их совокупность (каждый корень считается столько раз, какова его кратность) образует спектр матрицы, нахождение которого вместе с соответствующими собственными волновыми функциями и является главной задачей в квантовой механике
- При унитарных преобразованиях сохраняется нормировка волновых функций

Оценка минимального или максимального собственного значения

- При решении спектральных задач часто бывает необходима точная оценка минимального или максимального собственного значения матрицы еще до полного решения спектральной задачи

- Для произвольного ненулевого вектора X_0

$$X_0 = \sum_n C_n \Psi_n;$$

$$X_n = C_1 \lambda_1^n \Psi_1 + O(|\lambda_2|^n);$$

$$(X_n, X_n) = |C_1|^2 |\lambda_1|^{2n} + O(|\lambda_1|^n |\lambda_2|^n);$$

$$(X_{n+1}, X_n) = |C_1|^2 |\lambda_1|^{2n} \lambda_1 + \dots;$$

- Оценка для максимального собственного значения:

$$\lambda_1 = \frac{(X_{n+1}, X_n)}{(X_n, X_n)} \Big|_{n \rightarrow \infty}$$