Лекция 17

МАТРИЧНЫЙ ФОРМАЛИЗМ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ – ТЕОРИЯ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ

Основы матричного формализма в квантовой механике были заложены В.Гейзенбергом еще до того, как стало известным уравнение Шредингера. По своей сути, это ее альтернативный вариант, иногда **более удобный** при решении некоторых задач. В традиционном формализме волновая функция $\Psi(\vec{r},t)$ и собственные функции операторов определяются в **координатном** пространстве.

В нем же действуют и физические операторы $\hat{F} = \hat{F}(\vec{r}, \frac{\partial}{\partial \vec{r}})$. В этом случае говорят о **координатном представлении**. Однако возможны и другие представления функций и операторов.

Пусть для некоторого линейного и эрмитового оператора $\hat{G}$ известны собственные функции и собственные значения (для определенности пусть спектр будет дискретным):

$$\boxed{\hat{G}\varphi_n(\vec{r}) = G_n\varphi_n(\vec{r}), n = 1,2,\ldots} \qquad (17.1)$$

Набор собственных функций $\{\varphi_1(\vec{r}),\varphi_2(\vec{r}),\ldots,\varphi_n(\vec{r}),\ldots\}$ – это **основа** для перехода к *G*-представлению. Оно называется так по оператору, чьи собственные функции используются.

Пусть волновая функция в координатном представлении известна: $\psi = \psi(\vec{r})$ (время t не включаем). Пользуясь полнотой системы собственных функций оператора $\hat{G}$, разложим по ним волновую функцию:

$$\boxed{\psi(\vec{r}) = \sum_n a_n \varphi_n(\vec{r})} . \qquad (17.2)$$

Соответственно для коэффициентов разложения имеем (см. (6.4)):

$$\boxed{a_n = \int \varphi_n^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \, d^3 r} . \qquad (17.3)$$

Формулы (17.2) и (17.3) – это **основа для перехода** из координатного в G-представление и наоборот. Зная волновую функцию $\psi(\vec{r})$, по ф-ле (17.3) можно получить соответствующий ей набор коэффициентов $\{a_1, a_2, \ldots, a_n, \ldots\}$. И, наоборот, получив каким-то образом набор коэффициентов $\{a_1, a_2, \ldots, a_n, \ldots\}$, по ф-ле (17.2) можно найти волновую функцию $\psi(\vec{r})$. Иными словами, имеет место взаимно однозначное соответствие: $\psi(\vec{r}) \leftrightarrow \{a_1, a_2, \ldots, a_n, \ldots\}$. Оно позволяет назвать **набор коэффициентов** $\{a_1, a_2, \ldots, a_n, \ldots\}$ тоже **волновой функцией**, но только не в координатном, а в G-представлении.

Получается, что в *G*-представлении это не функция, а определенный набор чисел или **матрица** из этих чисел с одним столбцом:

$$\Psi(\vec{r}) \to \boldsymbol{A} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \dots \\ a_n \\ \dots \end{pmatrix}. \qquad (17.4)$$

Пусть теперь оператор $\hat{G}$ имеет непрерывный спектр и известны его собственные функции, т.е. решение уравнения

$$\hat{G}\varphi(G,\vec{r}) = G\varphi(G,\vec{r}). \qquad (17.5)$$

Тогда вместо соотношений (17.2) и (17.3) будет

$$\Psi(\vec{r}) = \int a(G)\varphi(G,\vec{r})dG; \qquad (17.6)$$

$$a(G) = \int \varphi^*(G,\vec{r})\Psi(\vec{r})d^3r. \qquad (17.7)$$

Как и в случае дискретного спектра имеет место взаимно однозначное соответствие волновой функции $\Psi(\vec{r})$ и функции *a(G)*. Поэтому функцию *a(G)* можно назвать **волновой функцией в *G*-представлении**.

Ограничимся дальше только случаем дискретного спектра у оператора $\hat{G}$. Рассмотрим, какой вид принимает заданный оператор $\hat{F} = \hat{F}(\vec{r}, \partial/\partial\vec{r})$. Пусть его действие определено соотношением:

$$\hat{F}\psi_1(\vec{r}) = \psi_2(\vec{r}), \qquad (17.8)$$

где от функций $\psi_1(\vec{r}), \psi_2(\vec{r})$ только требуется, чтобы они удовлетворяли стандартным условиям. Переведем их в *G*-представление.

$$\psi_1(\vec{r}) = \sum_n a_n \varphi_n(\vec{r}); \qquad (17.9)$$

$$\psi_2(\vec{r}) = \sum_n b_n \varphi_n(\vec{r}). \qquad (17.10)$$

В соответствии с данными выше определениями совокупности коэффициентов $\{a_1, a_2, \ldots, a_n, \ldots\}$ и $\{b_1, b_2, \ldots, b_n, \ldots\}$ – это соответственно функции $\psi_1(\vec{r})$ и $\psi_2(\vec{r})$ в *G*-представлении. Подставляя разложения (17.9) и (17.10) в соотношение (17.8), получим его эквивалент в *G*-представлении.

$$\sum_n a_n \hat{F}\varphi_n(\vec{r}) = \sum_n b_n \varphi_n(\vec{r}).$$

Умножим обе части этого соотношения на $\varphi_m^*(\vec{r})$, проинтегрируем по координате и воспользуемся свойством ортонормировки собственных функций $\varphi_n(\vec{r})$:

$$\sum_n a_n \int \varphi_m^*(\vec{r}) \hat{F} \varphi_n(\vec{r}) d^3 r =$$

$$= \sum_n b_n \int \varphi_m^*(\vec{r}) \varphi_n(\vec{r}) d^3 r = \sum_n b_n \delta_{mn} = b_m;$$

$$b_m = \sum_n F_{mn} a_n \,. \qquad (17.11)$$

Здесь, как и n, m = 1, 2, 3, … и введено обозначение

$$F_{mn} = \int \varphi_m^*(\vec{r}) \hat{F} \varphi_n(\vec{r}) d^3 r \,. \qquad (17.12)$$

Таким образом, соотношение (17.11) – это не одно, а система алгебраических уравнений, и она есть эквивалент соотношения (17.8) в *G*-представлении. Тогда входящую в эту систему уравнений **матрицу** из матричных элементов F_{mn} можно назвать **оператором** $\hat{F}$ в *G*-представлении.

Итак, получаем, что оператор $\hat{F}$ в *G*-представлении имеет вид матрицы:

$$\hat{F} \quad \boldsymbol{F} \equiv \left\| F_{mn} \right\| = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \dots & F_{1n} & \dots \\ F_{21} & F_{22} & \dots & F_{2n} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ F_{n1} & F_{n2} & \dots & F_{nn} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}. \qquad (17.13)$$

Заметим, что систему уравнений (17.11) можно сразу записать в матричном виде:

$$\boldsymbol{B} = \boldsymbol{F} \cdot \boldsymbol{A}\,.$$

Здесь (·) – символ матричного умножения, матрицы ***A*** и ***B*** – это функции $\psi_1(\vec{r})$ и $\psi_2(\vec{r})$ в *G*-представлении, имеющие вид

$$A = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \dots \\ a_n \\ \dots \end{pmatrix}; B = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \dots \\ b_n \\ \dots \end{pmatrix},$$

а матрица ***F*** была определена выше.

Посмотрим, как должен выглядеть **оператор в своем собственном представлении**, т.е. когда оператор $\hat{G}$ - это и есть оператор $\hat{F}$: $\hat{G} = \hat{F}$. Тогда функции $\varphi_1(\vec{r}), \varphi_2(\vec{r}), \dots, \varphi_n(\vec{r}), \dots$ - это собственные функции оператора $\hat{F}$:

$$\hat{F}\varphi_n(\vec{r}) = F_n\varphi_n(\vec{r}), n = 1, 2, \dots \qquad (17.14)$$

Для матричных элементов F_{mn} в соответствии (17.12) получим:

$$F_{mn} = \int \varphi_m^*(\vec{r})\underline{\hat{F}\varphi_n(\vec{r})}d^3r =$$

$$= F_n \int \varphi_m^*(\vec{r})\varphi_n(\vec{r})d^3r = F_n\delta_{mn}.$$

Здесь использованы условие ортонормировки собственных функций и для подчеркнутого выражения соотношение (17.14). Таким образом, в своем собственном представлении оператор представляется **диагональной матрицей** и по диагонали стоят его **собственные значения**:

$$\boxed{\hat{F} \to \quad \boldsymbol{F} \equiv \left\| F_n \delta_{mn} \right\| = \begin{pmatrix} F_1 & 0 & \dots & 0 & \dots \\ 0 & F_2 & \dots & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & F_n & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}} \; . \qquad (17.15)$$

Приведем еще часто используемый в матричном виде оператор $\hat{F}^{+} \equiv \hat{\tilde{F}}^{*}$, который называется оператором, **сопряженным** оператору $\hat{F}$, и часто используется на практике. В приведенном определении тильда означает транспонирование матрицы, т.е. замену строк на столбцы и наоборот, звездочка – операцию комплексного сопряжения.

$$\hat{F}^{+} \equiv \hat{\tilde{F}}^{*} \qquad \boldsymbol{F}^{+} \equiv \tilde{\boldsymbol{F}}^{*} \equiv \left\| F^{*}_{nm} \right\| =$$

$$= \begin{pmatrix} F^{*}_{11} & F^{*}_{21} & \dots & F^{*}_{n1} & \dots \\ F^{*}_{12} & F^{*}_{22} & \dots & F^{*}_{n2} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ F^{*}_{1n} & F^{*}_{2n} & \dots & F^{*}_{nn} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} .$$

Можно показать, что для эрмитово сопряженных операторов $\hat{F}^{+} = \hat{F}$, т.е.

$$\begin{pmatrix} F^{*}_{11} & F^{*}_{21} & \dots & F^{*}_{n1} & \dots \\ F^{*}_{12} & F^{*}_{22} & \dots & F^{*}_{n2} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ F^{*}_{1n} & F^{*}_{2n} & \dots & F^{*}_{nn} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \dots & F_{1n} & \dots \\ F_{21} & F_{22} & \dots & F_{2n} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ F_{n1} & F_{n2} & \dots & F_{nn} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix},$$

или $F_{mn} = F^{*}_{nm}$ $(m, n = 1, 2, 3, \dots)$.

Пользуясь волновой функцией в G-представлении, можно рассчитать непосредственно в этом представлении **среднее значение** физической величины $\bar{F}$:

$$\overline{F} = \int \Psi^*(\vec{r})\hat{F}\Psi(\vec{r})d^3r \rightarrow \overline{F} = \boldsymbol{A}^+ \cdot \boldsymbol{F} \cdot \boldsymbol{A} =$$

$$= \begin{pmatrix} a_1^* & a_2^* & \ldots \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \ldots \\ F_{21} & F_{22} & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \ldots \end{pmatrix} = .$$

$$= \sum_m \sum_n a_m^* F_{mn} a_n$$

Таким образом, для вычисления среднего значения физической величины нет необходимости возвращаться из *G*-представления в координатное, можно сразу воспользоваться формулой

$$\overline{F} = \sum_m \sum_n a_m^* F_{mn} a_n \; . \qquad (17.16)$$

Можно непосредственно в *G*-представлении найти **собственные значения и собственные функции** заданного оператора $\hat{F}$, т.е. эквивалент уравнения

$$\hat{F}\chi(\vec{r}) = F\chi(\vec{r}) \; . \qquad (17.17)$$

В G-представлении аналогичное уравнение будет иметь вид:

$$\sum_n (F_{mn} - F\delta_{mn})c_n = 0; m = 1, 2, ... \quad (17.18)$$

Здесь матричные элементы F_{mn} определены ф-лой (17.12), c_n - коэффициенты разложения искомой функции по базисным функциям, т.е. по собственным функциям оператора $\hat{G}$: $\chi(\vec{r}) = \sum_n c_n \varphi_n(\vec{r})$. Их совокупность $\{c_1, c_2, \dots\}$ для каждого собственного значения F будет определять искомую собственную функцию оператора $\hat{F}$ в G-представлении.

Система уравнений (17.18) однородная. Как известно, для нахождения ее **нетривиального** решения (тривиальное – это все $c_n = 0$) следует приравнять нулю определитель матрицы $\|F_{mn} - F\delta_{mn}\|$:

$$\det\|F_{mn} - F\delta_{mn}\| = 0,$$

или в явном виде

$$\begin{vmatrix} F_{11}-F & F_{12} & F_{13} & \dots \\ F_{21} & F_{22}-F & F_{23} & \dots \\ F_{31} & F_{32} & F_{33}-F & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0 \quad .$$

Если определитель раскрыть, получится **алгебраическое уравнение** по степеням искомой величины F, решение которого даст его **корни** F_1, F_2, … , F_k, … Подставляя k-ый корень F_k в систему уравнений (17.18) и решая ее, найдем соответствующий набор коэффициентов $c_1^{(k)}, c_2^{(k)}, \dots$, т.е. **собственную функцию** $\chi_k(\vec{r})$ оператора $\hat{F}$ в G-представлении. И так для каждого F_k ($k = 1, 2, \dots$), получив тем самым все соответствующие собственные функции в G-представлении.

Точно также непосредственно в G-представлении можно **решить уравнение Шрёдингера** для стационарных состояний, получить спектр энергий и соответствующие волновые функции. Вид уравнения Шрёдингера $\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$ в G-представлении будет аналогичен алгебраической системе уравнений (17.18):

$$\sum_n (H_{mn} - E\delta_{mn}) a_n = 0; m = 1, 2, \dots \qquad (17.19).$$

Здесь набор коэффициентов $\{a_1, a_2, \ldots\}$ – волновая функция стационарного состояния $\Psi(\vec{r})$ в *G*-представлении и

$$H_{mn} = \int \varphi_m^*(\vec{r}) \hat{H} \varphi_n(\vec{r}) d^3 r \qquad (17.20)$$

- гамильтониан в *G*-представлении. Дальнейшие действия для нахождения энергетического спектра $E_1, E_2, \ldots, E_k, \ldots$ и соответствующих волновых функций $\{a_1^{(k)}, a_2^{(k)}, \cdots\}$ ($k = 1, 2, \ldots$) из системы уравнений (17.19) такие же, как и при решении системы уравнений (17.18).

Наконец, можно получить в *G*-представлении аналог **временного уравнения Шрёдингера**

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{H}(\vec{r}, t)\Psi(\vec{r}, t); \qquad (17.21)$$

$$\hat{H}(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + U(\vec{r}, t).$$

Перейдем в *G*-представлении, разложив волновую функцию $\Psi(\vec{r}, t)$ по базисным функциям $\varphi_n(\vec{r})$ ($n = 1, 2, \ldots$):

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_n a_n(t)\varphi_n(\vec{r}). \qquad (17.22)$$

Подставляя (17.22) в (17.21) получим:

$$i\hbar\sum_n \frac{da_n(t)}{dt}\varphi_n(\vec r,t) = \sum_n a_n(t)\hat H(\vec r,t)\varphi_n(\vec r).$$

Умножим это равенство $\varphi_m^*(\vec r)$ (m = 1, 2, …) и проинтегрируем по $\vec r$.

$$i\hbar\sum_n \frac{da_n(t)}{dt}\int\varphi_m^*(\vec r)\varphi_n(\vec r)d^3r =$$

$$= \sum_n a_n(t)\int\varphi_m^*(\vec r)\hat H(\vec r,t)\varphi_n(\vec r)d^3r;$$

$$i\hbar\frac{da_m(t)}{dt} = \sum_n H_{mn}(t)a_n(t), \quad m = 1,\ 2,\ \ldots \qquad (17.23)$$

При получении (17.23) использовано условие ортонормировки для базисных функций $\varphi_n(\vec r)$ и введено обозначение:

$$H_{mn}(t) = \int\varphi_m^*(\vec r)\hat H(\vec r,t)\varphi_n(\vec r)d^3r.$$

Это есть **система дифференциальных уравнений** первого порядка по времени. Ее решение позволяет найти совокупность величин $a_1(t)$, $a_2(t)$, …, $a_n(t)$, …, т.е. волновую функцию в G-представлении. Однако для определенности решения необходимо к системе дифференциальных уравнений (17.23) задать **начальные условия** $a_n(t=0)$ (n = 1, 2, …).

Суммируем все сказанное в виде таблицы.

$$\hat G\varphi_n(\vec r) = G_n\varphi_n(\vec r), n = 1, 2, \dots$$

$$\Psi(\vec r) = \sum_n a_n\varphi_n(\vec r) \qquad a_n = \int \varphi_n^*(\vec r)\Psi(\vec r)\, d^3r .$$

Координатное представление	G-представление
$\Psi(\vec r)$ $\hat F = \hat F(\vec r, \partial/\partial\vec r)$ $\overline F = \int \Psi^*(\vec r)\hat F\Psi(\vec r)d^3r$	$\{a_1, a_2, \dots, a_n, \dots\}$ $\boldsymbol F \equiv \Vert F_{mn}\Vert = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \dots \\ F_{21} & F_{22} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix};$ $F_{mn} = \int \varphi_m^*(\vec r)\hat F\varphi_n(\vec r)d^3r$ $\overline F = \sum_m\sum_n a_m^* F_{mn} a_n$
$\hat F\chi(\vec r) = F\chi(\vec r)$ $\hat H\Psi(\vec r) = E\Psi(\vec r)$	$\sum_n (F_{mn} - F\delta_{mn})c_n = 0; m = 1, 2, \dots$ $\sum_n (H_{mn} - E\delta_{mn})a_n = 0; m = 1, 2, \dots ;$ $H_{mn} = \int \varphi_m^*(\vec r)\hat H\varphi_n(\vec r)d^3r$
$i\hbar\dfrac{\partial\Psi(\vec r,t)}{\partial t} = \hat H(\vec r,t)\Psi(\vec r,t)$ $\hat H(\vec r,t) = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec r,t)$	$i\hbar\dfrac{da_m(t)}{dt} = \sum_n H_{mn}(t)a_n(t)$, m = 1, 2, …; $H_{mn}(t) = \int \varphi_m^*(\vec r)\hat H(\vec r,t)\varphi_n(\vec r)d^3r$