Елементи математичного апарату квантової механіки

Андрій Жугаєвич (a.zhugayevych@skoltech.ru)

13 жовтня 2018 р.

§1. Математичний апарат квантової механіки

Основним математичним об'єктом у квантовій механіці є сепарабельний гільбертів простір. В цьому параграфі викладені основи аналізу в таких просторах.

Нагадаємо, що *скалярний добуток* задається властивостями:

1) $\langle\phi|\psi\rangle = \overline{\langle\psi|\phi\rangle}$,
2) $\langle\phi|\lambda\psi\rangle = \lambda\langle\phi|\psi\rangle$,
3) $\langle\phi|\psi_1+\psi_2\rangle = \langle\phi|\psi_1\rangle + \langle\phi|\psi_2\rangle$,
4) $\langle\psi|\psi\rangle \geqslant 0$, причому рівність досягається лише при $\psi = 0$.

Гільбертів простір $\mathcal{H}$ — це повний (всяка фундаментальна послідовність збігається) нескінченновимірний евклідів простір (лінійний простір зі скалярним добутком). Гільбертів простір самоспряжений, тому лінійні функціонали ототожнюються з білінійними формами: $\langle\phi|\mathsf{A}\psi\rangle \equiv \langle\phi|\mathsf{A}|\psi\rangle$. Ми використовуємо позначення Дірака: елементи гільбертового простору позначаємо *кет-векторами* $|\psi\rangle$, а елементи спряженого простору — *бра-векторами* $\langle\psi|$. Спряжені оператори визначаються рівністю: $\forall\phi,\psi\in\mathcal{H}\ \langle\mathsf{A}^+\phi|\psi\rangle = \langle\phi|\mathsf{A}\psi\rangle$.

Спектр оператора A — це множина таких чисел a, що оператор $\mathsf{A}-a$ необоротний. Він однозначно розкладається на *точковий* і *неперервний* спектри. Перший — це множина власних значень, тобто розв'язків рівняння $\mathsf{A}\psi = a\psi$. Другий — це множина таких a, що оператор $(\mathsf{A}-a)^{-1}$ визначений, але не скрізь.

Оператор A називається *самоспряженим* (*ермітовим*), якщо $\mathsf{A}^+ = \mathsf{A}$. В гільбертовому просторі спектр самоспряженого оператора дійсний, власні функції ортогональні, а для самого оператора визначене спектральне розвинення $\mathsf{A} = \int a\,\mathrm{d}\mathsf{P}(a)$, де P – спектральна функція така, що $\mathsf{P}(a)$ – проектор, і P зростає від $\mathsf{P}(-\infty) = 0$ до $\mathsf{P}(+\infty) = 1$. Будь-яка функція від оператора в термінах спектрального розвинення має вигляд $f(\mathsf{A}) = \int f(a)\,\mathrm{d}\mathsf{P}(a)$. Оператор називається *компактним*, якщо він всяку слабо збіжну послідовність (збіжність за скалярним добутком) переводить у сильно збіжну (збіжність за нормою). У банаховому просторі (повному нормованому просторі) спектр компактного оператора чисто точковий: зліченний з точкою згущення на нескінченності (або взагалі скінченний), причому кратність виродження спектру скінченна. Оператор, зберігаючий скалярний добуток, називається *унітарним*, він задовольняє співвідношення $\mathsf{U}^{-1} = \mathsf{U}^+$. Унітарний оператор завжди можна подати у вигляді $\mathsf{U} = \exp(\mathrm{i}\mathsf{A})$, де A – деякий самоспряжений оператор. *Проектором* називається такий оператор P, що $\mathsf{P}^2 = \mathsf{P}$. $\forall\psi\in\mathcal{H}$ вектор $\mathsf{P}\psi$ належить підпростору проектування, $\operatorname{tr}\mathsf{P}$ дає розмірність цього підпростору. Якщо $\{\phi_n\}$ – ортонормований базис підпростору проектування, то $\mathsf{P} = \sum_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n|$.

Гільбертів простір називається *сепарабельним*, якщо в ньому існує зліченна скрізь щільна множина. Основні властивості сепарабельних гільбертових просторів такі:

1. Всі сепарабельні гільбертові простори ізоморфні між собою.
2. Існує ортогональна проекція будь-якого елемента $\psi\in\mathcal{H}$ на будь-який замкнутий підпростір $\mathcal{M}$, причому розклад $\psi = \psi_{\mathcal{M}} + \psi_{\mathcal{M}^\perp}$ єдиний. Тому існує поняття прямої суми і різниці замкнутих підпросторів.
3. Існує повний ортонормований базис $\{\phi_n\}$, тобто $\forall\psi\in\mathcal{H}$, $\psi = \sum_n c_n\phi_n$, де $c_n \equiv \langle\phi_n|\psi\rangle$, і $\sum_n |c_n|^2 = \langle\psi|\psi\rangle$.
4. Всякий компактний самоспряжений оператор має повну ортонормовану систему власних функцій, а його спектральне розвинення можна подати у вигляді: $\mathsf{A} = \sum_a |a\rangle a\langle a|$.

§2. Фізичні принципи квантової механіки

Формалізм квантової механіки можна стисло подати в наступній формі. Фізичні величини (*спостережувані*) описуються самоспряженими операторами сепарабельного гільбертового простору, а *стани* квантової системи — одиничними векторами цього простору. Еволюція ізольованої квантової системи описується групою унітарних перетворень $\mathsf{U}_t = \exp(-\mathrm{i}\mathsf{H}t/\hbar)$, де H – гамільтоніан. Це внутрішній світ квантової механіки. Реально проявляє він себе через процес *вимірювання* таким чином: якщо для системи в стані ψ вимірюється фізична величина A, то можливі одержувані значення співпадають зі спектром її оператора A. При цьому значення a одержується з імовірністю $|\langle a|\psi\rangle|^2$, де $|a\rangle$ відповідна власна функція оператора A, а після вимірювання система опиняється у стані $|a\rangle$. Нижче пояснимо, чому саме така побудова.

Фізичний принцип суперпозиції станів вимагає лінійності простору. Щоб величини $|\langle a|\psi\rangle|^2$ були ймовірностями необхідне одиничне нормування станів, $\langle\psi|\psi\rangle = 1$. Самоспряженість оператора гарантує дійсність вимірюваних значень. Фізика квантових явищ не повинна залежати від конкретної реалізації гільбертового простору, тому потрібна сепарабельність. Принцип відтворюваності фізичних вимірювань забезпечується тим, що при подальшому вимірюванні цієї ж фізичної величини буде отримуватися одне й те ж значення, оскільки власні функції ортогональні. Унітарність оператора еволюції потрібна для збереження одиничного нормування станів. Для забезпечення принципів причинності і однорідності відносно часу необхідно, щоб $\mathsf{U}_{t+\tau} = \mathsf{U}_t\mathsf{U}_\tau$, тобто сім'я U_t має бути напівгрупою. Оборотність же вимагає групової структури. Оператор еволюції можна узагальнити і на залежні від часу гамільтоніани: формально матимемо $\mathsf{U}_t = \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_0^t \mathsf{H}(\tau)\,\mathrm{d}\tau\right)$. Явний вигляд оператора H, так само як і інших операторів, виводиться з принципу відповідності: при $\hbar \to 0$ повинні одержати класичну механіку.

Сам акт вимірювання спостережуваної A описується проектором на один з власних векторів оператора A: $\mathsf{P}_a = |a\rangle\langle a|$, так що $\mathsf{P}_a\psi \equiv (\langle a|\psi\rangle)|a\rangle$. Середнє ж значення вимірювання дається, очевидно, формулою $\langle A\rangle = \sum_a |\langle a|\psi\rangle|^2 \equiv \langle\psi|\mathsf{A}|\psi\rangle$.

Динамічні рівняння квантової механіки можна записати різними способами. Річ у тім, що у формулі $|\langle a|\mathsf{U}_t|\psi\rangle|^2$ оператор еволюції можна в будь-якій пропорції приписати і до лівої (оператор) і до правої (стан) функції. В крайніх випадках одержимо відповідно рівняння Гейзенберга і Шредингера. В першому випадку хвильова функція стала, а оператори змінюються за законом $\mathsf{A}(t) = \mathsf{U}_t^{-1}\mathsf{A}(0)\mathsf{U}_t$, так що в диференціальній формі одержимо *рівняння Гейзенберга*:

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}\mathsf{A}}{\mathrm{d}t} = [\mathsf{A},\mathsf{H}]\,,$$

або в загальнішій формі:

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}\mathsf{A}}{\mathrm{d}t} = \mathrm{i}\hbar\frac{\partial\mathsf{A}}{\partial t} + [\mathsf{A},\mathsf{H}]\,.$$

В іншому випадку змінюється хвильова функція за законом $\psi(t) = \mathsf{U}_t\psi(0)$, що в диференціальній формі дасть *рівняння Шредингера*:

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}t} = \mathsf{H}\psi.$$

Практичними реалізаціями гільбертового простору $\mathcal{H}$ служать координатні простори, де координатами є власні числа деякої фізичної величини. У випадку неперервного спектру оператора цієї фізичної величини $\mathcal{H} = L_2(X,\mu)$ зі скінченною чи нескінченною мірою, яка має зліченний базис (останнє потрібне для сепарабельності). Елементами простору L_2 є хвильові функції $\psi(x)$, спряженими будуть $\overline{\psi}(x)$. Координатами $x \in X$ можуть виступати звичайні координати частинки (*координатне представлення*) або її імпульс (*імпульсне представлення*). Скалярний добуток в L_2 визначений як $\langle\phi|\psi\rangle = \int_X \overline{\phi}(x)\psi(x)\,\mathrm{d}\mu(x)$.

У випадку дискретного спектру $\mathcal{H} = l_2$ одержуємо так зване *матричне представлення* (якщо спектр скінченний, то $\mathcal{H}$ — скінченновимірний евклідів простір). Координати нумеруються цілими числами, які індексують власні функції. Елементами є вектори з координатами c_n, а операторами — матриці з координатами A_{mn} (скінченні чи нескінченні). Скалярний добуток визначений як $\langle\phi|\psi\rangle = \sum_n \overline{d}_n c_n$, де c_n і d_n – координати векторів ψ і ϕ, відповідно. Рівняння Шредингера набуває вигляду:

$$\mathrm{i}\hbar\dot{c}_m = \sum_n H_{mn}c_n. \tag{2.1}$$

На практиці вибирають не один оператор, а повний набір комутуючих операторів, тоді кожній власній функції відповідає лише один набір власних чисел, розмірність повного набору дорівнює кількості ступенів вільності системи.

Зв'язок між L_2 і l_2 представленнями наступний. Нехай H – оператор, на якому побудований l_2, і нехай $\phi_n(x)$ – власні функції оператора H в L_2. Тоді для стану ψ і оператора A одержимо такі формули відповідності:

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x), \qquad c_n = \int_X \overline{\phi}_n(x)\psi(x)\,\mathrm{d}\mu(x) \equiv \langle n|\psi\rangle, \tag{2.2}$$

$$\mathsf{A} = \sum_{mn} |m\rangle A_{mn} \langle n|, \qquad A_{mn} = \int_X \overline{\phi}_m(x)(\mathsf{A}\phi_n)(x)\,\mathrm{d}\mu(x) \equiv \langle m|\mathsf{A}|n\rangle. \tag{2.3}$$

Повний розподіл значень фізичної величини A можна одержати у власному представленні оператора A: для неперервної величини розподілом буде $|\psi(a)|^2$, для дискретної — $|c_a|^2$.

Квантові стани відкритих систем описуються не векторами гільбертового простору, а спеціальними операторами — *операторами густини* ρ, які є додатновизначеними самоспряженими операторами з одиничним слідом. Якщо $\exists\psi \in \mathcal{H}\ \rho = |\psi\rangle\langle\psi|$, то такий стан називається *чистим*, він відповідає опису станів у замкнених системах. Всі інші стани — *мішані*. Критерієм чистого стану є умова $\rho^2 = \rho$. Середні обчислюються за формулою $\langle A\rangle = \operatorname{tr}\rho\mathsf{A}$. Імовірність одержати значення a в результаті вимірювання фізичної величини A дорівнює $\langle a|\rho|a\rangle$ (після вимірювання система опиняється в чистому стані $|a\rangle$). Рівняння Шредингера для оператора густини виглядає так:

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = [\mathsf{H}, \rho]\,.$$

В координатному і матричному представленнях вищенаведені формули виглядають наступним чином:

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\rho(x,y,t)}{\partial t} = \left(\mathsf{H}_x - \mathsf{H}_y^+\right)\rho(x,y,t), \qquad \mathrm{i}\hbar\frac{\partial\rho_{mn}}{\partial t} = \sum_k \left(H_{mk}\rho_{kn} - \rho_{mk}H_{kn}\right),$$

$$\langle A\rangle = \int \mathsf{A}_x\rho(x,y)|_{y=x}\,\mathrm{d}x = \sum_{mn}\rho_{mn}A_{nm}, \qquad 1 = \int\rho(x,x)\,\mathrm{d}x = \sum_n \rho_{nn}.$$

Оператор густини системи можна трактувати як звуження чистого оператора густини деякої надсистеми: $\rho(x,y) = \int\Psi(x,q)\overline{\Psi}(y,q)\,\mathrm{d}q$, де x, y – координати системи, а q – додаткові координати надсистеми.

Слід зауважити, що стан квантової системи не є фізичною величиною, а несе виключно інформаційну функцію. Це пояснюється тим, що стани самі по собі не вимірюються, а теорії прихованих параметрів заперечуються експериментальними даними. Крім того різні математичні моделі квантової механіки по різному використовують поняття стану, як от в представленні Гейзенберга, "інваріантною" залишається лише комбінація спостережувана плюс стан. Фізична ж інтерпретація станів, наприклад, хвильової функції породжує парадокси квантової механіки, коренем яких є неможливість опису редукції хвильової функції при вимірюванні.

Неможливість опису процесу вимірювання в рамках самої квантової механіки може навіяти думку про її незамкнутість. Математично це означає, що проектор — оператор неунітарний, а отже він не може бути оператором еволюції. Насправді ж представлення вимірювання проектором є ідеалізацією процесу. Математичним ключем є наступне твердження: будь-який проектор P_1 можна апроксимувати унітарним оператором з поточковою збіжністю у формі $\mathsf{U}_{1+2} \sim \mathsf{P}_1\mathsf{U}_2$, де 1 означає вимірювану квантову систему, 2 – макроскопічну вимірюючу систему, а граничним переходом є прямування розмірів вимірюючої системи до нескінченності.

Неможливість одночасного вимірювання пари фізичних величин випливає із співвідношення невизначеності Гейзенберга:

$$\langle\Delta A^2\rangle\ \langle\Delta B^2\rangle \geqslant \frac{1}{4}\langle[A,B]\rangle^2,$$

яке математично є нерівністю Коші–Буняковського.

У випадку стаціонарного гамільтоніану часова змінна відокремлюється, в результаті чого одержимо *стаціонарне рівняння Шредингера*:

$$\mathsf{H}\psi = E\psi, \tag{2.4}$$

що є рівнянням на власні значення гамільтоніану. Розв'язавши спектральну задачу, одержимо:

$$\psi(t) = \sum_n c_n\psi_n \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_n t\right), \quad c_n = \langle\psi_n|\psi(0)\rangle. \tag{2.5}$$

Для нестаціонарного гамільтоніану розв'язок також можна подати у вигляді (2.5) з очевидною зміною: $E_n t \to \int H_{nn}\,\mathrm{d}t$. Це так зване *діабатичне представлення*, при цьому коефіцієнти розкладу задовольняють рівняння

$$\mathrm{i}\hbar\dot{c}_m = \sum_{n\neq m} H_{mn} \exp\left(\mathrm{i}\int \omega_{mn}\,\mathrm{d}t\right) c_n, \tag{2.6}$$

де $\omega_{mn} = (H_{mm} - H_{nn})/\hbar$. Порівняйте з розкладом (2.2) і рівнянням (2.1).

Зауважимо, що у випадку наявності неперервного спектру сума (2.5) заміниться контурним інтегралом

$$\psi(t) = \frac{1}{2\pi\mathrm{i}} \oint \mathsf{G}(E)\psi(0) \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}Et\right)\,\mathrm{d}E, \tag{2.7}$$

де $\mathsf{G}(E) = (E - \mathsf{H})^{-1}$ – функція Гріна (резольвента оператора H), а контур обходить спектр оператора H у напрямку проти годинникової стрілки. Для чисто неперервного спектру у межах $E_1 \ldots E_2$

$$\psi(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{E_1}^{E_2} \Im\mathsf{G}(E - \mathrm{i}0)\psi(0) \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}Et\right)\,\mathrm{d}E. \tag{2.8}$$