ЛЕКЦИЯ 3

ИЗМЕНЕНИЕ НА СЪСТОЯНИЯТА И МЕХАНИЧНИТЕ ВЕЛИЧИНИ С ВРЕМЕТО. ЗАКОНИ ЗА ЗАПАЗВАНЕ В КВАНТОВАТА МЕХАНИКА

1. Изменение на състоянията с времето

1.1. Общо уравнение на Шрьодингер

Принципът за причинност, приложен в квантовата механика, изисква вълновата функция $\Psi(\xi, t)$ да удовлетворява такова диференциално уравнение, че от $\Psi(\xi, 0)$ еднозначно да се определя $\Psi(\xi, t)$ във всеки следващ момент време $t > 0$ (задача на Коши [10]).

Да разгледаме функцията Ψ в момент $t = \Delta t$, много близък до $t = 0$, като предполагаме, че от $t = 0$ до $t = \Delta t$ системата не изпитва никакви допълнителни въздействия. Тогава

$$\Psi(\xi, \Delta t) \approx \Psi(\xi, 0) + \left(\frac{\partial \Psi(\xi, t)}{\partial t} \right)_{t=0} \Delta t \ ,$$

като

$$\left(\frac{\partial \Psi(\xi, t)}{\partial t} \right)_{t=0} = \hat{L}(\xi, 0)\, \Psi(\xi, 0) \ .$$

Но тъй като момента $t = 0$ е избран произволно, поради хомогенността на времето, ще имаме

$$\left(\frac{\partial \Psi(\xi, t)}{\partial t} \right)_{t} = \hat{L}(\xi, t)\, \Psi(\xi, t) \ . \tag{3,1}$$

Операторът $\hat{L}(\xi, t)$, съгласно принципа за суперпозиция на състоянията (вж. Лекция 1), трябва да бъде линеен. Освен това, $\hat{L}$ не може да съдържа нито производни, нито интеграли по времето. Ако $\hat{L}$ съдържа първа производна по t, (3,1) ще бъде тъждество, а не уравнение. Ако $\hat{L}$ съдържа n-тата производна по t, то за да определим $\Psi(\xi, t)$ от (3,1), необходимо е да знаем в момента $t = 0$ не само $\Psi(\xi, 0)$, но и нисшите производни по t

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial t} \right)_{t=0}, \ldots, \left(\frac{\partial^{n-1} \Psi}{\partial t^{n-1}} \right)_{t=0},$$

т.е. да имаме повече от едно начални условия, а трябва да имаме само едно начално условие. Наличието на интеграл по t би означавало, че за определяне на състоянието в момента $t > 0$ имат значение стойностите на Ψ за всеки момент време от интервала $[0, t]$, а не само $\Psi(\xi, 0)$. Следователно, $\hat{L}$ може да съдържа t само като параметър.

За намиране на оператора $\hat{L}(\xi, t)$ ще използваме, че той трябва да бъде универсален оператор. Затова е напълно достатъчно да установим неговия вид за една известна вълнова функция – например вълната на дьо Бройл (вж. Лекция 1)

$$\Psi(x, t) = C\,\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}(Et - p_x x)} . \qquad (3,2)$$

Операторът на Хамилтон за свободна частица с енергия $E = \dfrac{p_x^2}{2m}$, описвана с вълната на дьо Бройл, е

$$\hat{H} = \hat{T} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} \cdot \qquad (3,3)$$

Чрез (3,2) и (3,3), лесно се проверява, че

$$\hat{H}\,\Psi(x, t) = \frac{p_x^2}{2m}\Psi(x, t) = E\,\Psi(x, t) \ , \qquad (3,4)$$

$$\frac{\partial\Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}E\,\Psi(x, t) = -\frac{i}{\hbar}\hat{H}\,\Psi(x, t) \ . \qquad (3,5)$$

От (3,5) и (3,1) следва, че

$$\hat{L}(\xi, t) = -\frac{i}{\hbar}\hat{H} \ . \qquad (3,6)$$

Замествайки (3,6) в (3,1), получаваме ***уравнението на Шрьодингер***

$$i\hbar\,\frac{\partial\Psi(\xi, t)}{\partial t} = \hat{H}\,\Psi(\xi, t) \ , \qquad (3,7)$$

където $\hat{H}$ е хамилтониана на разглежданата система.

Това уравнение е линейно хомогенно частно диференциално уравнение от II ред за вълновата функция $\Psi(\xi, t)$. Заедно с началното условие, уравнението на Шрьодингер еднозначно определя състоянието на системата във всеки момент време. Поради линейността и хомогенността на (3,7), всяка линейна комбинация

$$\Psi(\xi, t) = C_1\Psi_1(\xi, t) + C_2\Psi_2(\xi, t) + \cdots \qquad (3,8)$$

от негови линейно независими частни решения $\left(\Psi_1(\xi, t), \Psi_2(\xi, t), \ldots\right)$ е също решение. Това отразява принципа за суперпозиция на състоянията.

Хамилтонианът на система, състояща се от една частица с маса m , която се движи в някакво постоянно потенциално поле $U(\mathbf{r})$, има вида

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(\mathrm{r}) \ . \tag{3,9}$$

В този случай уравнението на Шрьодингер е частно диференциално уравнение от I ред по времето и от II ред по пространствените координати :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathrm{r}, t)}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(\mathrm{r})\right)\Psi(\mathrm{r}, t) \ . \tag{3,10}$$

Уравнението (3,10) се обобщава и за случая, когато потенциалната енергия $U = U(\mathrm{r}, t)$.

Уравнението на Шрьодингер за N частици се получава като обобщение на уравнението за една частица. То има вида

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\sum_{k=1}^{N} \frac{\hbar^2}{2m_k}\Delta_k \Psi + \sum_{k=1}^{N} U_k(\mathrm{r}_k)\Psi + U_{\text{вз}}(\mathrm{r}_1, \mathrm{r}_2, \ldots, \mathrm{r}_N \, ; t)\Psi \ , \tag{3,11}$$

където операторът $\Delta_k = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2}$ действа на координатите на k-тата частица, $U_k(\mathrm{r}_k)$ е потенциалната енергия на k-тата частица в постоянно външно поле, $U_{\text{вз}}(\mathrm{r}_1, \mathrm{r}_2, \ldots, \mathrm{r}_N \, ; t)$ - потенцилната енергия на взаимодействие между частиците, а m_k - масата на k-тата частица. Очевидно, вълновата функция, описваща системата от частици, зависи от координатите на всички частици и от времето.

Доколкото уравнението на Шрьодингер съдържа вторите производни по координатите и трябва да е удовлетворено във всички точки на пространството, вълновата функция $\Psi(\mathrm{r}, t)$ и нейните първи производни по координатите трябва да бъдат непрекъснати в цялото пространство, включително по всички повърхнини, където потенциалната енергия търпи скок.

Уравнението на Шрьодингер може да бъде получено и на основата на аналогии между механиката и оптиката [9,11].

1.2. Квантово-механично уравнение на непрекъснатостта

В класическата електродинамика има място уравнението на непрекъснатостта $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j} = 0$ (така наречената диференциална форма на закона за запазване на заряда [12]), където ρ е плътността на заряда, а $\vec{j}$ – плътността на тока.

Ще получим квантовомеханичното уравнение на непрекъснатостта от общото уравнение на Шрьодингер за частица, намираща се във външно поле $U(x, y, z; t)$:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + U(x, y, z; t)\Psi . \qquad (3,12)$$

Уравнението за комплексно спрегнатата функция Ψ^* е

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi^* + U(x, y, z; t)\Psi^* . \qquad (3,13)$$

Като умножим (3,12) с Ψ^*, а (3,13) – с Ψ и извадим второто уравнение от първото, получаваме

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi|^2}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\Psi^*\Delta\Psi - \Psi\Delta\Psi^*\right) . \qquad (3,14)$$

Нека умножим (3,14) с $\frac{1}{i\hbar}$ и използваме за дясната страна на уравнението следната формула от векторния анализ [10]

$$u\Delta v - v\Delta u = \operatorname{div}(u\nabla v - v\nabla u) \ ,$$

където u и v са скаларни полета. Така от (3,14) получаваме

$$\frac{\partial |\Psi|^2}{\partial t} + \operatorname{div}\left[\frac{i\hbar}{2m}\left(\Psi\nabla\Psi^* - \Psi^*\nabla\Psi\right)\right] = 0 \ . \qquad (3,15)$$

Като въведем означенията

$$\rho = |\Psi|^2 \ , \qquad \vec{j} = \frac{i\hbar}{2m}(\Psi\nabla\Psi^* - \Psi^*\nabla\Psi) \ , \qquad (3,16)$$

(3,15) приема вида

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}\vec{j} = 0 \ , \qquad (3,15')$$

което е класическото уравнение на непрекъснатостта. Тъй като ρ в случая е плътността на вероятността, то $\vec{j}$ може да се интерпретира като ***вектор на плътността на потока на вероятността***, а $(3,15')$ – като ***закон за запазване на вероятността*** [9] . Ще отбележим, че както вълновата функция Ψ , така и плътността на потока на вероятността $\vec{j}$ в безкрайно отдалечената точка са равни на нула.

В интегрална форма, след използване на теоремата на Остроградски-Гаус [10], $(3,15')$ може да се запише във вида

$$-\frac{\partial}{\partial t}\int_V \rho \, dV = \oint_{S_V} \vec{j}.d\vec{s} \ . \qquad (3,15'')$$

Лявата страна на (3,15″) описва намаляването на вероятността за единица време да намерим частицата в крайна област V, а дясната – вероятността за излизане на частицата за единица време от областта V, ограничена от затворената повърхнина S_V (т.е. вероятността частицата да пресече S_V за единица време).

Ако вълновата функция Ψ описва система от N частици, тя може да се нормира не на единица (вж. (1,34)), а към броя на частиците N. Тогава $|\Psi|^2 = \rho_N$ се интерпретира като броя частици, отнесени към единица обем в дадена точка. Законът за запазване на вероятността (3,15′) в случая, когато вълновата функция е нормирана към броя на частиците, изразява ***закона за запазване на броя на частиците***:

$$\frac{\partial \rho_N}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j}_N = 0 .$$

Умножавайки (3,15) с масата на частицата m и въвеждайки означенията

$$m\rho = \rho_m = m|\Psi|^2 , \qquad m\vec{j} = \vec{j}_m = \frac{i\hbar}{2}(\Psi\nabla\Psi^* - \Psi^*\nabla\Psi) ,$$

получаваме ***закона за запазване на масата*** в квантовата механика

$$\frac{\partial \rho_m}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j}_m = 0 ,$$

където ρ_m е плътността на масата, а $\vec{j}_m$ – плътността на потока на масата.

Аналогично, като умножим (3,15) със заряда на частицата e (ако Ψ е вълнова функция на заредена частица) и въведем означенията

$$e\rho = \rho_e = e|\Psi|^2 , \qquad e\vec{j} = \vec{j}_e = \frac{ie\hbar}{2m}(\Psi\nabla\Psi^* - \Psi^*\nabla\Psi) ,$$

получаваме ***закона за запазване на заряда*** в квантовата механика:

$$\frac{\partial \rho_e}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j}_e = 0 ,$$

където ρ_e е плътността на електричния заряд, а $\vec{j}_e$ – плътността на електричния ток.

1.3. Стационарни състояния. Стационарно уравнение на Шрьодингер

В класическата механика, ***стационарни състояния*** се наричат такива състояния, в които пълната енергия е определена и не се изменя с времето. Това определение е в сила и в квантовата механика.

В отсъствие на променливи външни полета, хамилтонианът не зависи от времето и съвпада с оператора на пълната енергия $\hat{H}(\xi)$. В този случай уравнението на Шрьодингер

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(\xi,t)}{\partial t}=\hat{H}(\xi)\Psi(\xi,t) \qquad (3,17)$$

има решения, получаващи се по метода на разделяне на променливите ξ и t чрез полагането:

$$\Psi(\xi,t)=\Psi(\xi)f(t). \qquad (3,18)$$

Като заместим (3,18) в (3,17), получаваме

$$i\hbar\Psi(\xi)\frac{df}{dt}=\left(\hat{H}(\xi)\Psi(\xi)\right)f(t) \ ,$$

откъдето

$$i\hbar\frac{1}{f(t)}\frac{df}{dt}=\frac{\hat{H}(\xi)\Psi(\xi)}{\Psi(\xi)}=E \ , \qquad (3,19)$$

където E е константа (две функции на различни променливи са равни, ако са равни на една и съща константа). От (3,19) получаваме две уравнения:

$$i\hbar\frac{df}{dt}=Ef(t) \ ; \qquad (3,20)$$

$$\hat{H}(\xi)\Psi(\xi,E)=E\Psi(\xi,E) \ , \qquad (3,21)$$

където $\Psi(\xi,E)$ е собствена функция на $\hat{H}(\xi)$, съответстваща на собствена стойност E , имаща смисъл на пълна енергия. Уравнението (3,21) се нарича ***уравнение на Шрьодингер за стационарните състояния*** (стационарно уравнение на Шрьодингер). За частица в потенциално поле $U(x,y,z)$, независещо от времето, (3,21) има вида:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta+U(x,y,z)\right)\Psi(x,y,z)=E\Psi(x,y,z). \qquad (3,22)$$

В случай на дискретен спектър на енергията, уравнението (3,21) приема вида

$$\hat{H}(\xi)\Psi_n(\xi)=E_n\Psi_n(\xi). \qquad (3,23)$$

Решавайки уравнение (3,21) при непрекъснат спектър на енергията или (3,23) при дискретен спектър и поставяйки така намерените стойности E или E_n в уравнение (3,20), и като решим полученото уравнение, намираме функцията $f(t)$:

$$f(t) = \mathrm{e}^{-i\frac{E}{\hbar}t} \tag{3,24а}$$

или

$$f(t) = \mathrm{e}^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} \,, \tag{3,24б}$$

при което интеграционната константа е включена в пространствената част на вълновата функция.

Така, частните решения на (3,17) имат вида

$$\Psi_E(\xi\,,t) = \Psi(\xi\,,E)\,\mathrm{e}^{-i\frac{E}{\hbar}t} \tag{3,25а}$$

или

$$\Psi_n(\xi\,,t) = \Psi_n(\xi)\,\mathrm{e}^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} \,. \tag{3,25б}$$

Тъй като уравнението (3,17) е линейно, неговото общо решение се изразява чрез намерените частни решения по следния начин:

$$\Psi(\xi\,,t) = \int C(E)\,\Psi_E(\xi\,,t)\,dE \tag{3,26а}$$

или

$$\Psi(\xi\,,t) = \sum_n C_n\,\Psi_n(\xi\,,t) \,, \tag{3,26б}$$

където коефициентите $C(E)$ и C_n не зависят от времето t и, съгласно (2,41), се определят така:

$$C(E) = \langle \Psi_E(\xi\,,t) | \Psi(\xi\,,t) \rangle \,; \qquad C_n = \langle \Psi_n(\xi\,,t) | \Psi(\xi\,,t) \rangle \,.$$

Вълновите функции (3,25а) и (3,25б) описват стационарни състояния (с определена енергия E), а вълновите функции (3,26а) и (3,26б) – суперпозиции на такива състояния (в тези състояния пълната енергия E не е определена). Не е трудно да се покаже, че средните стойности на пълните енергии, при определени $C(E)$ в (3,26а) и C_n в (3,26б), не зависят от времето. За определеност, нека приемем, че състоянието на системата се описва с вълновата функция (3,26б). Тогава, съгласно Постулат 4 (вж. Лекция 2), средната стойност на пълната й енергия ще бъде

$$\begin{aligned}\overline{E} = \langle \Psi(\xi\,,t) | \hat{H} | \Psi(\xi\,,t) \rangle &= \left\langle \sum_n C_n \Psi_n(\xi)\,\mathrm{e}^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} \right| \hat{H} \left| \sum_m C_m \Psi_m(\xi)\,\mathrm{e}^{-i\frac{E_m}{\hbar}t} \right\rangle = \\ &= \sum_n C_n^*\,\mathrm{e}^{i\frac{E_n}{\hbar}t} \sum_m C_m E_m\,\mathrm{e}^{-i\frac{E_m}{\hbar}t} \langle \Psi_n | \Psi_m \rangle = \\ &= \sum_n |C_n|^2 E_n \,. \end{aligned} \tag{3,27}$$

При получаването на (3,27) е отчетена ортонормираността на функциите Ψ_n , Ψ_m , т.е. съотношението $\langle \Psi_n | \Psi_m \rangle = \delta_{nm}$. От (3,27) се вижда, че действително средната стойност $\overline{E}$ на пълната енергия е напълно определена и не зависи от времето.

От вълновите функции (3,25а) и (3,25б), описващи стационарни състояния, се вижда, че състоянията с определена стойност на енергията E (или E_n) хармонично зависят от времето с честота $\omega = \frac{E}{\hbar}$ $\left(\text{или } \omega_n = \frac{E_n}{\hbar} \right)$.

За стационарно състояние може да се докаже, че плътността на вероятността ρ и прътността на потока на вероятността $\vec{j}$ не зависят от времето [9]. Следователно, $\rho_e = e\rho$ и $\vec{j}_e = e\vec{j}$ също не зависят от времето – система от статично разпределени заряди и постоянни токове.

В стационарното състояние (3,25б) ще намерим вероятността при измерване на независещата от времето физична величина L , изобразявана с оператор $\hat{L}$ $\left(\hat{L}\varphi_m(\xi) = \lambda_m \varphi_m(\xi)\right)$, да получим стойност λ_m . Вълновата функция $\Psi_n(\xi, t)$ се разлага в ред на Фурие по пълната система ортонормирани функции $\varphi_m(\xi)$:

$$\Psi_n(\xi, t) = \sum_m C_m(t)\varphi_m(\xi) \ . \tag{3,28}$$

$|C_m(t)|^2$ дава вероятността да получим при измерване на L стойност λ_m . За $C_m(t)$ в (3,28) имаме

$$C_m(t) = \langle \varphi_m(\xi) | \Psi_n(\xi, t) \rangle = \mathrm{e}^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} \langle \varphi_m(\xi) | \Psi_n(\xi) \rangle \ ,$$

т.е. $C_m(t)$ хармонично зависи от времето и

$$|C_m(t)|^2 = |\langle \varphi_m(\xi) | \Psi_n(\xi) \rangle|^2 = \text{const.}$$

Следователно, в стационарното състояние (3,25б) средната стойност на физичната величина L също не зависи от времето :

$$\langle L \rangle = \sum_m |C_m(t)|^2 \lambda_m \ .$$

За стационарни състояния, уравнението на Шрьодингер за N частици има вида:

$$\sum_{k=1}^{N} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_k}\Delta_k + U_k(\mathrm{r}_k) + U_{\text{вз}}(\mathrm{r}_1, \ldots, \mathrm{r}_N) \right) \Psi = E\Psi \ . \tag{3,29}$$

Това уравнение може да се сведе до уравнението за една частица, ако частиците не взаимодействат помежду си, т.е. ако $U_{\text{вз}}(\mathrm{r}_1, \ldots, \mathrm{r}_N) = 0$. Тогава решението на (3,29) се представя във вида

$$\Psi = \Psi_1(\mathrm{r}_1)\Psi_2(\mathrm{r}_2)\dots\Psi_N(\mathrm{r}_N)\ . \tag{3,30}$$

Като заместим (3,30) в (3,29), получаваме (при $U_{\text{вз}}(\mathrm{r}_1,\dots,\mathrm{r}_N)=0$):

$$\sum_{k=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m_k}\Delta_k + U_k(\mathrm{r}_k)\right)\Psi_k(\mathrm{r}_k)\prod_{\substack{i=1\\ i\neq k}}^{N}\Psi_i(\mathrm{r}_i) = E\Psi\ . \tag{3,31}$$

Като разделим двете части на това уравнение на Ψ, определено от (3,30), намираме:

$$\sum_{k=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m_k}\frac{1}{\Psi_k(\mathrm{r}_k)}\Delta_k\Psi_k(\mathrm{r}_k) + U_k(\mathrm{r}_k)\right) = E\ . \tag{3,32}$$

За да бъде в сила това равенство, трябва всеки член от сумата да е константа. Да означим тази константа с E_k . Тогава

$$-\frac{\hbar^2}{2m_k}\Delta_k\Psi_k(\mathrm{r}_k) + U_k(\mathrm{r}_k)\Psi_k(\mathrm{r}_k) = E_k\Psi_k(\mathrm{r}_k)\ , \tag{3,33}$$

където $\sum_{k=1}^{N}E_k = E$, като константите E_k представляват енергиите на отделните частици. Уравнението (3,33) съвпада със стационарното уравнение на Шрьодингер (3,22) за една частица в потенциално поле $U_k(\mathrm{r}_k)$.

Така, вълновата функция на система от невзаимодействащи частици в постоянно въпшно поле се представя като произведение от вълновите функции, описващи отделните частици (3,30), а енергиата на системата се явява сума от енергиите им.

2. Изменение на механичните величини с времето

2.1. Производна на оператор по времето

Средната стойност $\langle F\rangle$ на величината F , изобразявана с $\hat{F}$, в състояние $\Psi(\xi,t)$ се определя от Постулат 4, уравнение (2,47). Производната по времето на $\langle F\rangle$ е

$$\frac{d\langle F\rangle}{dt} = \frac{d}{dt}\langle\Psi(\xi,t)|\hat{F}|\Psi(\xi,t)\rangle =$$

$$= \left\langle\Psi\left|\frac{\partial\hat{F}}{\partial t}\right|\Psi\right\rangle + \left\langle\frac{\partial\Psi}{\partial t}\right|\hat{F}\left|\Psi\right\rangle + \left\langle\Psi\right|\hat{F}\left|\frac{\partial\Psi}{\partial t}\right\rangle\ . \tag{3,34}$$

Функцията $\Psi(\xi,t)$ удовлетворява уравнението на Шрьодингер (3,7), от което определяме $\dfrac{\partial \Psi(\xi,t)}{\partial t}$ и заместваме в (3,34). Така получаваме

$$\frac{d\langle F\rangle}{dt} = \left\langle \Psi \left| \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \right| \Psi \right\rangle - \frac{1}{i\hbar}\left\langle \hat{H}\Psi \right| \hat{F} \left| \Psi \right\rangle + \frac{1}{i\hbar}\left\langle \Psi \right| \hat{F} \left| \hat{H}\Psi \right\rangle . \qquad (3,35)$$

Използвайки ермитовостта на $\hat{H}$ и свойството на скаларното произведение (2,3е), записваме (3,35) във вида

$$\frac{d\langle F\rangle}{dt} = \left\langle \Psi \left| \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \left\{\hat{F},\hat{H}\right\} \right| \Psi \right\rangle . \qquad (3,36)$$

Операторът

$$\left\{\hat{F},\hat{H}\right\} = \frac{1}{i\hbar}\left[\hat{F},\hat{H}\right] = \frac{1}{i\hbar}\left(\hat{F}\hat{H} - \hat{H}\hat{F}\right) \qquad (3,37)$$

се нарича ***квантовомеханична скобка на Поасон*** и, както ще видим, изпълнява същата роля, както скобката на Поасон в класическата механика. В дясната страна на (3,36) е написана средната стойност в състояние Ψ на физична величина, изобразявана с оператора $\dfrac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \left\{\hat{F},\hat{H}\right\}$. В класическата мехника пълната производна по времето на величината F е (вж. [4]):

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + \left\{F,H\right\} . \qquad (3,38)$$

В квантовата механика, операторът на величината $\dfrac{dF}{dt}$ е $\dfrac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \left\{\hat{F},\hat{H}\right\}$.

Така, изхождайки от аналогията с класическата механика, въвеждаме ***производна на оператор по времето***

$$\frac{d\hat{F}}{dt} = \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \left\{\hat{F},\hat{H}\right\} . \qquad (3,39)$$

Отчитайки това, можем да запишем (3,36) във вида

$$\frac{d\langle F\rangle}{dt} = \left\langle \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \left\{\hat{F},\hat{H}\right\} \right\rangle = \left\langle \frac{d\hat{F}}{dt} \right\rangle . \qquad (3,40)$$

От (3,39) следва, че когато операторът $\hat{F}$ не зависи явно от времето, неговата пълна производна по времето е

$$\frac{d\hat{F}}{dt} = \left\{\hat{F},\hat{H}\right\} = \frac{1}{i\hbar}\left[\hat{F},\hat{H}\right] . \qquad (3,41)$$

2.2. Квантови уравнения на Хамилтон. Теорема на Еренфест

Замествайки $\hat{F}$ в (3,41) последователно с $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ и $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$, получаваме операторните уравнения:

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = \left\{\hat{x}, \hat{H}\right\}, \qquad \frac{d\hat{y}}{dt} = \left\{\hat{y}, \hat{H}\right\}, \qquad \frac{d\hat{z}}{dt} = \left\{\hat{z}, \hat{H}\right\}; \tag{3,42}$$

$$\frac{d\hat{p}_x}{dt} = \left\{\hat{p}_x, \hat{H}\right\}, \qquad \frac{d\hat{p}_y}{dt} = \left\{\hat{p}_y, \hat{H}\right\}, \qquad \frac{d\hat{p}_z}{dt} = \left\{\hat{p}_z, \hat{H}\right\}. \tag{3,43}$$

Тези уравнения са напълно аналогични на уравненията на Хамилтон в класическата механика. Поради това се наричат ***квантови уравнения на Хамилтон*** или още уравнения на движение в квантовата механика.

Нека хамилтонианът в (3,42) и (3,43) има вида

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\left(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2\right) + U(x, y, z) \ . \tag{3,44}$$

Ясно е, че $\hat{x}$ няма да комутира само с члена от $\hat{H}$, който съдържа $\hat{p}_x^2$, а $\hat{p}_x$ няма да комутира с члена $U(x, y, z)$ (аналогично и за $\hat{y}, \hat{p}_y$ и $\hat{z}, \hat{p}_z$). Като отчетем, че $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$ - за скобката $\left\{\hat{x}, \hat{H}\right\}$ получаваме:

$$\left\{\hat{x}, \hat{H}\right\} = \frac{1}{i\hbar}(\hat{x}\hat{H} - \hat{H}\hat{x}) = \frac{1}{2mi\hbar}(\hat{x}\hat{p}_x^2 - \hat{p}_x^2\hat{x}) =$$

$$= \frac{1}{2mi\hbar}\left[(i\hbar + \hat{p}_x\hat{x})\hat{p}_x - \hat{p}_x(\hat{x}\hat{p}_x - i\hbar)\right] = \frac{\hat{p}_x}{m} \cdot \tag{3,45}$$

Така първото уравнение от (3,42) добива вида

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = \left\{\hat{x}, \hat{H}\right\} = \frac{\hat{p}_x}{m} \cdot \tag{3,46}$$

Аналогично се получават и уравненията

$$\frac{d\hat{y}}{dt} = \left\{\hat{y}, \hat{H}\right\} = \frac{\hat{p}_y}{m}, \qquad \frac{d\hat{z}}{dt} = \left\{\hat{z}, \hat{H}\right\} = \frac{\hat{p}_z}{m} \cdot$$

Очевидно, операторът на скоростта $\left(\frac{d\hat{x}}{dt}, \frac{d\hat{y}}{dt}, \frac{d\hat{z}}{dt}\right)$ е свързан с оператора на импулса $\hat{\vec{p}} = (\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z)$ със същото съотношение, както в класическата механика са свързани скоростта и импулса.

По подобен начин се преобразува и израза за скобката $\left\{\hat{p}_x, \hat{H}\right\}$:

$$\left\{\hat{p}_x, \hat{H}\right\} = \frac{1}{i\hbar}(\hat{p}_x\hat{H} - \hat{H}\,\hat{p}_x) = \frac{1}{i\hbar}(\hat{p}_x U - U\,\hat{p}_x) = -\frac{\partial U}{\partial x} \equiv \hat{F}_x. \tag{3,47}$$

Така първото уравнение от (3,43) добива вида

$$\frac{d\,\hat{p}_x}{dt} = \left\{\hat{p}_x, \hat{H}\right\} = \hat{F}_x\,. \tag{3,48}$$

Аналогично

$$\frac{d\,\hat{p}_y}{dt} = \left\{\hat{p}_y, \hat{H}\right\} = \hat{F}_y\,, \qquad \frac{d\,\hat{p}_z}{dt} = \left\{\hat{p}_z, \hat{H}\right\} = \hat{F}_z\,.$$

От (3,46) и (3,48) , използвайки (3,40), получаваме

$$\frac{d\langle x\rangle}{dt} = \frac{\langle p_x\rangle}{m}\,, \tag{3,49}$$

$$\frac{d\langle p_x\rangle}{dt} = -\left\langle\frac{\partial U}{\partial x}\right\rangle = \langle F_x\rangle\,. \tag{3,50}$$

Равенствата (3,49) и (3,50) изразяват ***теоремата на Еренфест***. Като диференцираме (3,49) по времето и изключим от (3,49) и (3,50) $\frac{d\langle p_x\rangle}{dt}$, получаваме квантовото уравнение на Нютон:

$$m\frac{d^2\langle x\rangle}{dt^2} = -\left\langle\frac{\partial U}{\partial x}\right\rangle = \langle F_x\rangle. \tag{3,51}$$

3. Закони за запазване в квантовата механика

3.1. Интеграли на движение

В класическата механика величината F е интеграл на движение, ако пълната производна на F по времето е нула: $\frac{dF}{dt} = 0$. Аналогично, в квантовата механика F е интеграл на движение, ако $\frac{d\hat{F}}{dt} = 0$:

$$\frac{d\hat{F}}{dt} = \frac{\partial\hat{F}}{\partial t} + \left\{\hat{F}, \hat{H}\right\} = 0\,. \tag{3,52}$$

От (3,40) непосредствено се установява, че когато физичната величина F в квантовата механика е интеграл на движение, то нейната средна стойност не се променя с времето, т.е.

$$\left\langle\frac{dF}{dt}\right\rangle = \frac{d\langle F\rangle}{dt} = 0 \quad\Rightarrow\quad \langle F\rangle = \text{const.}$$

Тук трябва да отбележим различието между интегралите на движение в класическата механика и в квантовата механика: в първия случай самата величина остава постоянна с времето, а във втория – нейната средна стойност.

В случаите, когато операторът $\hat{F}$ не зависи явно от времето, (3,52) добива вида

$$\frac{d\hat{F}}{dt} = \left\{\hat{F},\, \hat{H}\right\} = \frac{1}{i\hbar}\left[\hat{F},\, \hat{H}\right] = 0 \ . \qquad (3,53)$$

Следователно, физичната величина F, изобразявана с оператора $\hat{F}$, ще бъде интеграл на движение само тогава, когато $\hat{F}$ комутира с хамилтониана $\hat{H}$, т.е. $\left[\hat{F},\, \hat{H}\right] = 0$.

Интегралите на движение и съответните закони за запазване са свързани с инвариантността на хамилтониана спрямо различните преобразования на координатите.

Нека предположим, че времевата еволюция на системата е инвариантна относно някакво преобразование T . Следователно, ако $\Psi(\xi\,, t)$ е вълновата функция на системата преди преобразуването, то вълновата функция $\hat{G}(T)\Psi(\xi\,, t)$, която описва състоянието след преобразуването, също ще удовлетворява уравнението на Шрьодингер:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left(\hat{G}(T)\Psi(\xi,\, t)\right) = \hat{H}\,\hat{G}(T)\Psi(\xi,\, t) \ . \qquad (3,54)$$

От инвариантността на системата относно преобразованието, осъществявано с $\hat{G}$, имаме

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left(\hat{G}(T)\Psi(\xi,\, t)\right) = \hat{G}(T)\, i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{G}(T)\hat{H}\,\Psi(\xi,\, t). \qquad (3,55)$$

Сравнявайки (3,54) и (3,55), получаваме

$$\hat{G}(T)\hat{H} = \hat{H}\hat{G}(T), \qquad (5,56)$$

т.е. инвариантността на $\hat{H}$ по отношение на преобразованието, осъществявано с оператора $\hat{G}$, се свежда до условието за комутация на $\hat{G}$ с $\hat{H}$.

3.2. Закон за запазване на енергията

Вследствие хомогенността на времето, операторът на Хамилтон за произволна затворена система не зависи явно от времето. Следователно $\frac{\partial\hat{H}}{\partial t} = 0$ и съгласно (3,53)

$$\frac{d\hat{H}}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\left[\hat{H}, \hat{H}\right] = 0 \ , \qquad (3,57)$$

т.е. $\frac{d\langle E\rangle}{dt}=0$ или $\langle E\rangle=\text{const}$. Така хомогенността на времето води до закона за запазване на енергията в квантовата механика.

3.3. Закон за запазване на импулса

Вследствие хомогенността на пространството, операторът на Хамилтон не се променя при транслация $\hat{T}_{\delta\mathbf{r}}$ на затворена система като цяло на безкрайно малко разстояние. Вълновата функция $\Psi(\mathbf{r})$ при тази транслация $(\mathbf{r}\to\mathbf{r}+\delta\mathbf{r})$ преминава във функцията

$$\Psi(\mathbf{r}+\delta\mathbf{r})=\hat{T}_{\delta\mathbf{r}}\Psi(\mathbf{r})\ , \tag{3,58}$$

която може да се запише и така

$$\Psi(\mathbf{r}+\delta\mathbf{r})=\left(1+\delta\mathbf{r}\,.\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}\right)\Psi(\mathbf{r})=\left(1+\frac{i}{\hbar}\delta\mathbf{r}\,.\hat{\vec{p}}\right)\Psi(\mathbf{r})\ , \tag{3,59}$$

понеже $\delta\mathbf{r}$ е вектор на безкрайно малко преместване. В (3,59) $\hat{\vec{p}}=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}$ е операторът на импулса, наричан генератор на транслацията $\hat{T}_{\delta\mathbf{r}}$.

Сравнявайки (3,58) и (3,59), получаваме

$$\hat{T}_{\delta\mathbf{r}}=1+\frac{i}{\hbar}\delta\mathbf{r}\,.\hat{\vec{p}}\ . \tag{3,60}$$

От условието (3,56) получаваме, че операторът $\hat{T}_{\delta\mathbf{r}}$ комутира с $\hat{H}$, т.е.

$$\left(1+\frac{i}{\hbar}\delta\mathbf{r}\,.\hat{\vec{p}}\right)\hat{H}=\hat{H}\left(1+\frac{i}{\hbar}\delta\mathbf{r}\,.\hat{\vec{p}}\right). \tag{3,61}$$

Понеже $\delta\mathbf{r}$ е произволен вектор с безкрайно малка големина, от (3,61) получаваме

$$\hat{\vec{p}}\,\hat{H}=\hat{H}\,\hat{\vec{p}}\ , \tag{3,62}$$

т.е. закона за запазване на импулса в затворена система.

3.4. Закон за запазване на момента на импулса

Вследствие изотропността на пространството, операторът на Хамилтон не се променя при ротация $\hat{R}_{\overrightarrow{\delta\varphi}}$ на затворена система като цяло на безкрайно малък ъгъл $\delta\varphi$ около произволна ос. Изменението на радиус-вектора на частицата при тази ротация е

$$\overrightarrow{\delta\mathbf{r}}=\overrightarrow{\delta\varphi}\times\mathbf{r}\ . \tag{3,63}$$

Вълновата функция в този случай се преобразува в

$$\Psi(\mathrm{r} + \overrightarrow{\delta \mathrm{r}}) = \hat{R}_{\overrightarrow{\delta\varphi}} \Psi(\mathrm{r}) \ , \qquad (3,64)$$

която може да се запише и във вида

$$\Psi(\mathrm{r} + \overrightarrow{\delta \mathrm{r}}) = \left[1 + \frac{i}{\hbar} (\overrightarrow{\delta\varphi} \times \mathrm{r}) . \hat{\vec{p}} \right] \Psi(\mathrm{r}) =$$

$$= \left[1 + \frac{i}{\hbar} \overrightarrow{\delta\varphi} . (\mathrm{r} \times \hat{\vec{p}}) \right] \Psi(\mathrm{r}) = \left[1 + \frac{i}{\hbar} \overrightarrow{\delta\varphi} . \hat{\vec{L}} \right] \Psi(\mathrm{r}) \ , \qquad (3,65)$$

където е използвано, че $\delta\varphi$ е безкрайно малък ъгъл, а $\hat{\vec{L}} \equiv \mathrm{r} \times \hat{\vec{p}}$ е оператора на момента на импулса, наричан генератор на ротацията $\hat{R}_{\overrightarrow{\delta\varphi}}$.

Сравнявайки (3,64) и (3,65), получаваме

$$\hat{R}_{\overrightarrow{\delta\varphi}} = 1 + \frac{i}{\hbar} \overrightarrow{\delta\varphi} . \hat{\vec{L}} \ . \qquad (3,66)$$

От условието (3,56) имаме

$$\left(1 + \frac{i}{\hbar} \overrightarrow{\delta\varphi} . \hat{\vec{L}} \right) \hat{H} = \hat{H} \left(1 + \frac{i}{\hbar} \overrightarrow{\delta\varphi} . \hat{\vec{L}} \right) . \qquad (3,67)$$

Понеже $\overrightarrow{\delta\varphi}$ е произволен вектор с безкрайно малка големина, от (3,67) получаваме

$$\hat{L} \hat{H} = \hat{H} \hat{L} \ , \qquad (3,68)$$

което изразява закона за запазване на момента на импулса в затворена система.

3.5. Закон за запазване на четността

В квантовата механика съществуват и закони за запазване, които нямат аналог в класическата механика. Такъв е законът за запазване на четността. За да изведем този закон, разглеждаме преобразованието пространствена инверсия (пространствено отражение), осъществявано с оператора $\hat{P}$, при което пространствените координати на частиците променят знака си : $x_k \to -x_k$, $y_k \to -y_k$, $z_k \to -z_k$, т.е. $\mathrm{r}_k \to -\mathrm{r}_k$. Операцията пространствена инверсия е определена спрямо някаква конкретна точка на пространството, която винаги може да бъде избрана за начало на координатната система, поради хомогенността на пространството.

Нека хамилтонианът на затворена система има вида

$$\hat{H} = -\sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \Delta_k + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} U_{kl} \left(| \mathrm{r}_k - \mathrm{r}_l | \right) . \qquad (3,69)$$

Не е трудно да се установи, че този хамилтониан не се променя при преобразованието $\mathbf{r}_k \to -\mathbf{r}_k$, т.е. удовлетворява се условието (3,56)

$$\hat{P}\,\hat{H} = \hat{H}\,\hat{P}\ , \qquad (3,70)$$

което изразява закона за запазване на четността.

Нека определим собствените стойности на оператора на пространствената инверсия $\hat{P}$ от уравнението

$$\hat{P}\Psi = \lambda\Psi\ . \qquad (3,71)$$

Прилагаме към двете страни на (3,71) оператора $\hat{P}$:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \hat{P}(\hat{P}\Psi(\mathbf{r})) = \hat{P}\lambda\Psi(\mathbf{r}) = \lambda^2\Psi(\mathbf{r})\,. \qquad (3,72)$$

Следователно $\lambda^2 = 1$ или $\lambda = \pm 1$. Така от (3,71) имаме

$$\hat{P}\Psi(\mathbf{r}) = \pm\Psi(\mathbf{r})\ . \qquad (3,73)$$

Състоянията, за които $\lambda = 1$ се наричат ***четни***, а тези, за които $\lambda = -1$ - ***нечетни***.

Законът за запазване на четността означава, че ако системата е била в четно състояние, то тя си остава в четно състояние. Аналогично и за нечетно състояние. Трябва да отбележим, че съществуват състояния, които са нито четни, нито нечетни.