Основные постулаты квантовой механики. Квантовые состояния и волновые функции.
Предмет изучения к.м. – микромир (лин. разм. частиц – 10^{-6}-10^{-13} см). Вводятся понятия пространства и времени, понимаемые интуитивно. Вводится понятие элементарной частицы с зарядом q и массой m. Положение частицы в пространстве при выбранной системе отсчёта задаётся с помощью радиус-вектора (координат этого вектора). Задаётся момент времени t. Считается, что задаются импульс, момент импульса и т.д. Полагают, что точное положение частица неизвестно, но даётся вероятность его появления. Квантовое состояние считается заданным, если задана функция от пространства переменных и времени, которая позволяет вычислить все характеристики системы, в том числе вероятность. Такая функция называется волновой функцией. $\psi = \psi\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N; t\right)$ - волновая функция, не зависящая от импульса и скорости. Она удовлетворяет дифференциальному уравнению Шредингера.
Для каждой наблюдаемой величины должен быть задан соответствующий оператор (правило преобразования), переводящий функцию состояния ψ в новую функцию φ, которая вместе с ψ позволяет определить численное значение наблюдаемой функции.
Постулаты:
Постулат о волновой функции. Любая система описывается некоторой функцией – волновой функцией, описывающей состояние системы и любого из её параметров в любой момент времени. $\psi(q_1, ..., q_s, t)$, причём физический смысл имеет лишь квадрат модуля функции, задающий распределение вероятностей координат системы: $\left|\psi(x,t)\right|^2 \cdot d\tau = dW$, где τ - совокупность всех пространственных переменных; $\psi\left(x,t\right)$ – амплитуда вероятности. Она должна быть интегрируема с квадратом или нормирована, т.е. должна быть функцией из гильбертова пространства ($\int \left|\psi\right|^2 d\tau = 1$). Нельзя наблюдать траекторию, и событие определяется как сумма амплитуд вероятностей. Это нам показывает:
Принцип суперпозиции. Если для системы возможно состояние ψ_1, а так же состояние ψ_2, всякая функция $\psi = \psi_1 c_1 + \psi_2 c_2$ описывает такое состояние, в котором измерение даёт либо результат ψ_1, либо ψ_2; c_1 и c_2 - произв. комплексные числа, удовл. нормировке.
Принцип неопределённости. Наблюдатель не в состоянии определить состояние частицы независимо от наблюдателя.

1. Классические уравнения движения нужно перевести на квантовый язык, для этого *любой физической величине сопоставляется линейный самосопряжённый оператор*, потенциально действующий на функцию состояния: $\int \frac{\hat{f}\psi}{\psi} dW = \int \frac{\hat{f}\psi}{\psi} \cdot \left|\psi\right|^2 d\tau = \int \frac{\hat{f}\psi}{\psi} \cdot \psi^* \cdot \psi \, d\tau = \int \psi^* \hat{f}\psi \, d\tau$
Единственно возможными величинами, которые может иметь физическая величина, являются собственные значения этого оператора, которые мы и получаем при измерении.
В частности, операторы координаты, импульса и энергии: $\hat{x} = x$, $\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$, $\hat{E} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$
2. Возможная волновая функция состояния системы получается при решении *дифференциального уравнения Шредингера* $i\hbar\frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi$. Гамильтониан системы N частиц (с координатами x_i, y_i, z_i): $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + U(\vec{r}, t)$.
3. Единственно возможными значениями, которые могут быть получены при измерении динамической переменной A, являются собственные значения оператора $\hat{A}$.
4. *Постулат о среднем.* Среднее значение физической величины A, кот. сопоставлен $\hat{A}$, в состоянии ψ определяется: $\left\langle A \right\rangle_\psi = \frac{\left\langle \psi \middle| \hat{A} \middle| \psi \right\rangle}{\left\langle \psi \middle| \psi \right\rangle} = \left\langle \psi \middle| \hat{A} \middle| \psi \right\rangle$ (посл.- в случае нормировки на 1).

(или $\langle A\rangle = \int y^{*}\hat{A}y\,dt$). $\langle A\rangle_{y} = \sum_{i=1}^{k}|c_i|^2 a_i$, т.е. состояние системы определяется суперпозицией неск-х состояний y_i , и вероятность «выбора» i-го состояния определяется его «весом» $|c_i|^2$. Т.о. в результате N измерений мы обнаружим частицу $N|c_1|^2$ раз в состоянии y_1 и т.д.

Сл. 1. Физ.величина в состоянии y им. *точное значение,* если функц. y явл. собств. ф-ей $\hat{y}$

Сл. 2. Если 2 опер. им. общ. сау соб.ф-ций (комм), то отвеч-е им физ.вел. могут быть измерены с заданной точностью, т.е. могут иметь определённые значения.

Сл. 3. Если опер. не комм., то их физ.вел. могут быть измерены только с соотв. неопред., согл. *Принципу неопределённости*, произведение среднекв.откл. вел. А и В:

$$\left\langle (\Delta A)^2 \right\rangle \left\langle (\Delta B)^2 \right\rangle \geq 1/4\left\langle C^2 \right\rangle, \quad \hat{C} = -i\left[\hat{A},\hat{B}\right] \quad \Delta A, B = \hat{A},\hat{B} - \langle A\rangle, \langle B\rangle .$$

Основные соотн. неопределённостей:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \mathbf{h}/2; \quad \Delta E \Delta t \geq \mathbf{h}/2, \quad \textit{т.к.} \quad \left[\hat{x},\hat{p}_x\right] = i\mathbf{h} = \left[\hat{E},\hat{t}\right]$$

Для оператора $\frac{d\hat{A}}{dt}$: $\frac{d\hat{A}}{dt} = \frac{\partial\hat{A}}{dt} + \frac{i}{\mathbf{h}}\left(\hat{H}\hat{A} - \hat{A}\hat{H}\right) = \frac{\partial\hat{A}}{dt} + \left\{\hat{H},\hat{A}\right\}$. - квантовые ск.Пуассона.

Временное и стационарное уравнения Шредингера:

Изменение функции состояния y во времени определяется уравнением Шредингера:

$i\mathbf{h}\frac{\partial y}{\partial t} = \hat{H}y$; $\hat{H}$ - оператор Гамильтона. Это уравнение определяет волновую функцию y при заданной функции состояния в начальный момент времени t=0: $y(\vec{r}, t=0) = y_0$.

Пусть $\hat{H}$ не зависит явно от времени (т.е. сохраняется энергия системы). Пусть

$$y(\vec{r},t) = c(t)\,j(\vec{r}); i\mathbf{h}\frac{\partial}{\partial t}y(\vec{r},t) = j(\vec{r})\,i\mathbf{h}\frac{\partial c(t)}{\partial t} = \hat{H}j(\vec{r})\,c(t); \frac{1}{c(t)}\left(i\mathbf{h}\frac{\partial c(t)}{\partial t}\right) = \frac{1}{j(t)}\hat{H}j(\vec{r})$$

Т.к. $\vec{r}$ и t независимы, то это равенство возможно лишь если обе части равны Е, т.е.

$i\mathbf{h}\frac{\partial c(t)}{\partial t} = Ec(t)$ - временное уравнение Шредингера, $\hat{H}j(\vec{r}) = Ej(\vec{r})$ - стационарное уравнение Шредингера. Решение временного может быть в виде $c(t) = A\exp\left(\frac{-iE}{\mathbf{h}}t\right)$. Второе же уравнение может иметь несколько решений; может быть так, что разным E_k соответствуют разные j_k , а может, что одной E_k отвечает несколько j_{kl}, $l = 1, 2, ..., n$. Множество собственных значений оператора – спектр. Он бывает дискретным (множество конечно) и непрерывным (множество бесконечно).

Операторы квантовой механики. Линейные, эрмитовы, унитарные операторы. Собственные функции и собственные значения операторов. Матричное представление операторов. Средние значения наблюдаемых величин.

На векторном пространстве можно определить линейные преобразования – линейные операторы, переводящие векторы из этого пространства в векторы в общем случае другого пространства: $\vec{y} = \hat{A}\vec{x}$; они удовлетворяют требованиям: 1). $\hat{A}\left(a\vec{x}\right) = a\hat{A}\vec{x}$, где а – любое число;

2). $\hat{A}\left(\vec{x}+\vec{y}\right) = \hat{A}\vec{x} + \hat{A}\vec{y}$, х и у могут быть функциями. Эти свойства можно записать:

$\hat{A}\left(c_1\vec{x}+c_2\vec{y}\right) = c_1\vec{x}\hat{A}+c_2\vec{y}\hat{A}$. Пусть у нас есть две функции y и j . Оператор $\hat{H}$, очевидно, линеен; уравнение Шредингера в этом случае тоже носит линейный характер, следовательно, можно ввести нормировку волновой функции (за счёт умножения на комплексное число a). Если y и j - 2 решения временного уравнения Шредингера, то $\forall$ их линейная комбинация $c_1 j + c_2 y$ - тоже будет решение этого уравнения.

Принцип суперпозиции: 1) Если y и j - волновые функции, описывающие состояния, в которых может находиться система, то она может находиться в состояниях, описывается волновой функцией, образующейся из y и j с помощью линейного преобразования: $\Psi = c_1 j + c_2 y$; $c_1, c_2 - \forall$ комплексные числа, не зависящие от времени. 2). Если волновую функцию умножить на комплексное число, не равное нулю, то полученная волновая функция будет соответствовать тому же состоянию системы.

Эрмитовость операторов.

$\left\langle a\right\rangle = \int y^{*} Ay\, dt = \left\langle y\left|A\right|y\right\rangle$ (интеграл по всей области дельта пространства переменных). Это среднее значение должно быть вещественным: $\left\langle a\right\rangle^{*} = \int y\left(Ay\right)^{*} dt = \left\langle Ay\,|\,y\right\rangle = \left\langle a\right\rangle$.

Используемые в квантовой механике операторы, значения которых вещественны, называются эрмитовыми, или самосопряжёнными. Эрмитовость оператора можно определить: $\left\langle y\left|A\right|y\right\rangle = \left\langle y\,|\,Ay\right\rangle = \left\langle Ay\,|\,y\right\rangle = \left\langle y\left|A\right|y\right\rangle^{*}$ - если это условие выполняется, то линейный оператор А эрмитов. Произведение эрмитовых операторов является тоже эрмитовым оператором, если они коммутируют.

Операторы можно представить в виде матриц. Если элементы матрицы A^+ равны элементам матрицы А, где A^+ - матрица с элементами, одновременно транспонированными и комплексно-сопряжёнными по отношению к А, то матрица называется эрмитовой. В вещественном пространстве эрмитова матрица симметрична: оператор, отвечающий такой матрице, эрмитов. Матрицы, преображающие векторы пространства ¡ без дельта длины, называются унитарными (ортогональными в вещественном пространстве). Оператор, отвечающий такой матрице, унитарный, т.е. $\left(\hat{U}_x, \hat{U}_x\right) = \left(x, x\right), \hat{U}^{+}\hat{U} = 1$.

Собственные функции и собственные значения операторов.

Пусть есть величина А, характеризующая состояние квантовой системы, ей отвечает оператор $\hat{A}$. Если в состоянии, характеризующемся волновой функцией y , физическая величина А имеет значение а, то говорят, что у $\hat{A}$ y - собственная функция, а а – собственное значение оператора на y : $\hat{A}y = ay$ (функция считается нормированной).

1). Пусть у некоторого эрмитова оператора $\hat{A}$ есть два собственных значения j_1 и j_2 и соответствующие им собственные значения a_1 и a_2. Рассмотрим:

$\left\langle j_1\left|\hat{A}\right|j_1\right\rangle = \int j_1^{*}\hat{A}j_1 dt = a_1\int j_1^{*}j_1 dt$; $\left\langle j_1\left|\hat{A}\right|j_1\right\rangle = \left\langle \hat{A}j_1\left|j_1\right.\right\rangle = \int\left(\hat{A}j_1\right)^{*} j_1 dt = a_1^{*}\int j_1^{*}j_1 dt$, $a_1 = a_1^{*}$ -

вещественные значения; $a_1 \in$ ¡ , то, если $\int j_1^* j_1 dt = 1$, т.е. j_1 нормирована на 1, тогда a_1 – это и собственное значение оператора $\hat{A}$ на j_1, и его среднее значение (аналогично для j_2).

Рассмотрим: $\left\langle j_1 \middle| \hat{A} \middle| j_2 \right\rangle = \int j_1^* \hat{A} j_2 dt = a_2 \int j_1^* j_2 dt = a_1^* \int j_1^* j_2 dt = \int \left(\hat{A} j_1 \right)^* j_2 dt$. Если $a_1 \neq a_2$, равенство верно, если $\int j_1^* j_2 dt = 0$, т.е. функции ортогональны, но, т.к. они ещё и нормированы, то они ортонормированны.

2). Пусть две собственных функции j_1 и j_2 принадлежат одному собственному значению а эрмитова оператора $\hat{A}$. Воспользовавшись принципом суперпозиции, возьмём: $\hat{A}(c_1 j_1 + c_2 j_2) = c_1 \hat{A} j_1 + c_2 \hat{A} j_2 = a c_1 j_1 + a c_2 j_2 = a(c_1 j_1 + c_2 j_2)$, следовательно, у новой функции а тоже является собственным значением. $\langle j_1 | c_1 j_1 + c_2 j_2 \rangle = c_1 \langle j_1 | j_1 \rangle + c_2 \langle j_1 | j_2 \rangle$,

подбирая c_1 и c_2, получим: $-c_2 \langle j_1 | j_2 \rangle / \langle j_1 | j_1 \rangle = c_1$; $\quad \Psi = \left(-\dfrac{\langle j_1 | j_2 \rangle}{\langle j_1 | j_1 \rangle} j_1 + j_2 \right) c_2$ - собственная функция для $\hat{A}$ с собственным значением а, и она ортогональная j_1, следовательно, собственные функции эрмитова оператора можно считать ортогональными, даже если они принадлежат одному собственному значению.

Матричное представление.

Пусть $j = \hat{A} y$, $\quad j, y \in D$. Пусть есть эрмитов оператор $\hat{B}$, его собственные функции $c_i : \hat{B} c_i = b_i c_i; \quad i = 1, 2, \ldots \quad \hat{B}, c_i \in D.$ Тогда можно ввести разложение по базису из c_i, т.е.:

$j = \sum_{i=1}^{\infty} m_i c_i, \quad y = \sum_{i=1}^{\infty} l_i c_i$. Тогда: $j = \sum_{k=1}^{\infty} m_k c_k = \hat{A} y = \hat{A} \sum_{i=1}^{\infty} l_i c_i = \sum_{i=1}^{\infty} l_i \hat{A} c_i \quad \left| \bullet c_m ; \int \right.$:

$$m_m = \sum_{i=1}^{\infty} l_i \left\langle c_m \middle| \hat{A} \middle| c_i \right\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} l_i A_m, \quad A_m - матр.элемент, m = 1, 2, \ldots$$

A_m полностью определяет действие $\hat{A}$ на y . Если i конечно,

то $A_m = \begin{pmatrix} A_{11} & \ldots & A_{1M} \\ \ldots & \ldots & \ldots \\ A_{M1} & \ldots & A_{MM} \end{pmatrix}; m = \begin{pmatrix} m_1 \\ \ldots \\ m_M \end{pmatrix}, l = \begin{pmatrix} l_1 \\ \ldots \\ l_M \end{pmatrix}, m = \hat{A} l$. Эти векторы и матрицы носят название матричного представления функций и операторов в базисе функций c_i.

Средние значения наблюдаемых величин.

Среднее значение определяется как сумма всех собственных значений f_n данной величины, умноженных каждое на соответствующую вероятность $|a_n|^2$, т.е. $\langle f_n \rangle = \sum_n f_n |a_n|^2, |a_n|^2 = a_n a_n^*$.

Введём линейный оператор $\hat{f}$, определённый так, что $\langle f \rangle = \int y^* \hat{f} y \, dt$.

Плотность вероятности распеределения частиц в пространстве и нормировка функций дискретного спектра.

Можно вычислять не только средние значения, но и средние квадратичные отклонения от средних значений в данном состоянии y : $\Delta F = F - \langle F \rangle ; \Delta\hat{F} = \hat{F} - \langle F \rangle$ (эрмитов), тогда $\left\langle \left(\Delta\hat{F} \right)^2 \right\rangle = \int y^* \left(\Delta\hat{F} \right) \left(\Delta\hat{F} \right) y \, dt = \int \left| \Delta\hat{F} y \right|^2 dt$ - так определяется дисперсия. Совокупность собственных значений, которые может принимать величина, называется спектром собственных значений данной величины. Он может быть дискретным и непрерывным. Волновая функция показывает вероятность того, что при Δ положений частиц системы мы найдём их в тех или иных местах пространства. Принимаем, что величина $dW = \left| y(t) \right|^2 dt$ пропорциональна вероятности того, что при Δ мы найдём значение координаты частиц системы в элементе объёма dt .

Если $\left| y(t) \right|^2 dt = N$, то, согласно принципу суперпозиции (функции, отличающиеся друг от друга лишь численным множителем, не равным нулю, соответствуют одному и тому же состоянию) можно выбрать новую функцию $j = N^{-1/2} y$ так, что будет выполнено равенство $\int \left| y \right|^2 dt = 1$ - условие нормировки. Такие функции называются нормированными. Для нормировки функций величина $dW = \left| y(t) \right|^2 dt$ - вероятность нахождения частиц в пространстве dt . Величину $r(t) = {dW}/{dt} = \left| j(t) \right|^2$ называют плотностью вероятности.

Нормировка на S-функцию: $\int\limits_{-\infty}^{\infty} f(x) d(x - x_0) dx = f(x_0)$

Ток вероятности: $j = \frac{\hbar}{m} I_m \left(y^* \vec{\nabla} y \right)$, I_m - мнимая часть. Уравнение непрерывности: $\nabla j = -\frac{\partial}{\partial t} \left| y \right|^2$

Коммутационные соотношения для операторов. Примеры. Соотношение неопределённостей.

Для $\forall$ двух линейных операторов $\hat{A}$ и $\hat{B}$ назовём коммутатором оператор $\hat{C}$, определённый как $\hat{C} = \left[\hat{A}, \hat{B} \right] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$. Операторы коммутируют, если $\hat{C} = 0$ и не коммутируют, если $\hat{C} \neq 0$.

Коммутирующие эрмитовы операторы для 1 частицы: x и y , x и p_y , x и $L_x = y p_z - z p_y$. Не коммутирующие: x и $p_x : x p_x - p_x x = i\hbar$.

Пусть y_1 - собственная функция $\hat{A}$ с собственным значением l_1 : $\hat{A} y_1 = l_1 y_1$; $\hat{A}$ и $\hat{B}$ эрмитовы; $\hat{B}\left(\hat{A} y_1 \right) = \hat{A}\left(\hat{B} y_1 \right) = \hat{B}\left(l_1 y_1 \right) = l_1 \left(\hat{B} y_1 \right)$, т.е. $\hat{B} y_1$ тоже является собственной функцией $\hat{A}$ с собственным значением l_1 . Если к l_1 относится лишь одна собственная функция y_1 , то справедливо: $\hat{B} y_1 = m_1 y_1$, так что y_1 одновременно является собственной функцией для $\hat{A}$ и $\hat{B}$. Коммутация $\hat{A}$ и $\hat{B}$ означает, что у них может быть выбрана общая система собственных функций. Все j_j для $\hat{A}$ будут отвечать одному собственному значению l_1 , но каждое из j_j относится к определённому собственному значению b_j у оператора $\hat{B}$.

Соотношение неопределённостей.

Пусть два эрмитовых оператора не коммутируют и $i\hat{C} = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$; $\hat{C}$ – *эрмитов*, т.к.

$$\left(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}\right)^{+} = \left(\hat{A}\hat{B}\right)^{+} - \left(\hat{B}\hat{A}\right)^{+} = \hat{B}^{+}\hat{A}^{+} - \hat{A}^{+}\hat{B}^{+} = \hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{B}; \left(i\hat{C}\right)^{+} = i^{*}\hat{C}^{+} = -i\hat{C}^{+} \Rightarrow$$

$i\hat{C}^{+} = \left(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}\right) = i\hat{C} \Rightarrow \hat{C}^{+} = \hat{C}$. Возьмём волновую функцию ψ и построим две новых волновых функции $\hat{A}\psi$ и $\hat{B}\psi$ и рассмотрим комбинацию $\Psi = \hat{A}\psi + i\lambda\hat{B}\psi = \left(\hat{A} + i\lambda\hat{B}\right)\psi$.

$$0 \le \int|\psi|^2 d\tau = \int\left(\hat{A} + i\lambda\hat{B}\right)^{*}\psi^{*}\left(\hat{A} + i\lambda\hat{B}\right)\psi\, d\tau = \int\psi^{*}\left(\hat{A} - i\lambda\hat{B}\right)\left(\hat{A} + i\lambda\hat{B}\right)\psi\, d\tau =$$

$$= \int\psi^{*}\left(\hat{A}^{2} + \lambda^{2}\hat{B}^{2} + i\lambda\left(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}\right)\right)\psi\, d\tau = \int\psi^{*}\left(\hat{A}^{2} + \lambda^{2}\hat{B}^{2} - \lambda\hat{C}\right)\psi\, d\tau =$$

$$= \left\langle\psi\left|\hat{A}^{2}\right|\psi\right\rangle + \lambda^{2}\left\langle\psi\left|\hat{B}^{2}\right|\psi\right\rangle - \lambda\left\langle\psi\left|\hat{C}\right|\psi\right\rangle; \quad \left\langle\psi\left|\hat{A}^{2}\right|\psi\right\rangle = \int\left|\hat{A}\psi\right|^{2} d\tau \ge 0; \quad \left\langle\psi\left|\hat{B}^{2}\right|\psi\right\rangle \ge 0$$

$D = \left\langle\psi\left|\hat{C}\right|\psi\right\rangle^{2} - 4\left\langle\psi\left|\hat{A}^{2}\right|\psi\right\rangle\left\langle\psi\left|\hat{B}^{2}\right|\psi\right\rangle \le 0 \Rightarrow \left\langle\psi\left|\hat{A}^{2}\right|\psi\right\rangle\left\langle\psi\left|\hat{B}^{2}\right|\psi\right\rangle \ge \frac{1}{4}\left\langle\psi\left|\hat{C}\right|\psi\right\rangle^{2}$. Это справедливо и для $\left(\hat{A} - a\hat{I}\right)^{2}$, и для $\left(\hat{B} - b\hat{I}\right)^{2}$. Нормируем a, b : $\left\langle\psi\left|\left(\hat{A} - a\hat{I}\right)\right|\psi\right\rangle$;

$\left\langle\psi\left|\left(\hat{B} - b\hat{I}\right)\right|\psi\right\rangle - \min$. $F(a) = \left\langle\psi\left|\left(\hat{A} - a\right)^{2}\right|\psi\right\rangle = \left\langle\psi\left|\hat{A}^{2}\right|\psi\right\rangle - 2a\left\langle\psi\left|\hat{A}\right|\psi\right\rangle + a^{2}\left\langle\psi|\psi\right\rangle$;

$0 = \dfrac{dF(a)}{da} = -2\left\langle\psi\left|\hat{A}\right|\psi\right\rangle + 2a\left\langle\psi|\psi\right\rangle \Rightarrow a_{\min} = \dfrac{\left\langle\psi\left|\hat{A}\right|\psi\right\rangle}{\left\langle\psi|\psi\right\rangle}$, т.е. является средним значением $\hat{A}$.

Перепишем: $\left\langle\psi\left|\left(\hat{A} - a_{\min}\right)^{2}\right|\psi\right\rangle\left\langle\psi\left|\left(\hat{B} - b_{\min}\right)^{2}\right|\psi\right\rangle \ge \frac{1}{4}\left\langle\psi\left|\hat{C}\right|\psi\right\rangle^{2}$. Пусть

$\Delta\hat{A} = \hat{A} - a_{\min} = \hat{A} - \langle A\rangle; \left\langle\psi\left|\left(\Delta\hat{A}\right)^{2}\right|\psi\right\rangle = \left\langle\left(\Delta\hat{A}\right)^{2}\right\rangle = D_A$ - дисперсия случайной величины, распределённая с $\rho = \psi^{*}\psi$. Тогда $\left\langle\left(\Delta\hat{A}\right)^{2}\right\rangle\left\langle\left(\Delta\hat{B}\right)^{2}\right\rangle \ge \frac{1}{4}\left\langle\hat{C}^{2}\right\rangle$ - соотношение неопределённостей, которому удовлетворяют разбросы значений физических величин, характеризующихся дисперсиями D_A и D_B. Примеры: $\Delta x\Delta p_x \ge 1/4\,\hbar^{2}; \Delta t\Delta E \ge 1/4\,\hbar^{2}$.

Теория углового момента. Коммутационные соотношения для операторов момента импульса. Собственные значения операторов квадрата момента и одной из проекций момента.

$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}; \quad L_x = y,z,x \times p_{z,x,y} - z,x,y \times p_{y,z,x} = -i\mathbf{h}\left(y,z,x \frac{\partial}{\partial z,x,y} - z,x,y \frac{\partial}{\partial y,z,x} \right)(1,2,3)$

$L = \begin{vmatrix} i & j & k \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}$. Длина $\vec{L}$ определяется $L = \sqrt{L^2}$, $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$, $\begin{matrix} x = r\sin J \cos j \\ y = r \sin J \sin j \\ z = r\cos J \end{matrix}$.

Перейдём к сферическим координатам: $\frac{\partial}{\partial r} = \frac{x}{r}\frac{\partial}{\partial x} + \frac{y}{r}\frac{\partial}{\partial y} + \frac{z}{r}\frac{\partial}{\partial z}$;

$\frac{\partial}{\partial J} = r\cos J \cos j \frac{\partial}{\partial x} + r\cos J \sin j \frac{\partial}{\partial y} - r\sin J \frac{\partial}{\partial z}$; $\frac{\partial}{\partial y} = -r\sin J \sin j \frac{\partial}{\partial x} + r \sin J \cos j \frac{\partial}{\partial y}$

$\frac{\partial}{\partial j} = -y\frac{\partial}{\partial x} + x\frac{\partial}{\partial y} = iL_z$, т.е. $L_z = i\frac{\partial}{\partial j}$. Теперь (2) умножим на $\sin J \sin j$, а (3) – на $\cos J \cos j$.

Сложим и вычтем полученные равенства: $\sin J \sin j \frac{\partial}{\partial J} + \cos J \cos j \frac{\partial}{\partial J} =$

$= r\sin J \cos J \frac{\partial}{\partial y} - r\sin^2 J \sin j \frac{\partial}{\partial z} = z\sin J \frac{\partial}{\partial y} - y\sin J \frac{\partial}{\partial z} = -iL_x \sin J$

$\Rightarrow L_x = i\left(\sin j \frac{\partial}{\partial J} + \frac{\cos j \cos J}{\sin J}\frac{\partial}{\partial j} \right)$. И $\sin J \cos J \frac{\partial}{\partial J} - \cos J \cos j \frac{\partial}{\partial j} =$

$= 2r\cos J \cos j \sin J \sin j \frac{\partial}{\partial x} + r\left(\cos J \sin J \sin^2 j - \sin J \cos^2 j \cos J\right)\frac{\partial}{\partial y} - r\sin^2 J \sin j \frac{\partial}{\partial z} \Rightarrow$

$\Rightarrow L_y = i\left(-\cos j \frac{\partial}{\partial J} + \frac{\cos J \sin j}{\sin J}\frac{\partial}{\partial j} \right)$. Тогда $L^2 = -\frac{1}{\sin J}\frac{\partial}{\partial J}\left(\sin J \frac{\partial}{\partial J} \right) - \frac{1}{\sin^2 J}\frac{\partial^2}{\partial j^2}$

Коммутационные соотношения.

Операторы удовлетворяют следующим коммутационным соотношениям $(\mathbf{h} = 1)$

$L_x L_y - L_y L_x = iL_z \quad ;\left[L_y L_z\right] = iL_x; \left[L_z L_x\right] = iL_y$. $\left[L_x L^2\right] = \left[L_y L^2\right] = \left[L_z L^2\right] = 0$ - коммутируют.

Докажем:

$L_x L_y = -\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y} \right)\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z} \right) = -\left(y\frac{\partial}{\partial z}z\frac{\partial}{\partial x} - y\frac{\partial}{\partial z}x\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}z\frac{\partial}{\partial x} + z\frac{\partial}{\partial y}x\frac{\partial}{\partial z} \right) = -y\frac{\partial}{\partial x}$

$L_y L_x = -\left(z\frac{\partial}{\partial x}y\frac{\partial}{\partial z} + x\frac{\partial}{\partial z}y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial x}z\frac{\partial}{\partial y} + x\frac{\partial}{\partial z}z\frac{\partial}{\partial y} \right) = -x\frac{\partial}{\partial y}; \left[L_x L_y\right] = -y\frac{\partial}{\partial x} + x\frac{\partial}{\partial y} = iL_z$.

Рассмотрим собственные функции этих операторов. Начнём с L_z.

$L_z f_m(j) = -i\frac{\partial}{\partial j} f_m(j) = m f_m(j)$; $f_m(j) = e^{imj}$, чтобы выполнялось условие цикличности

$f_m(j + 2p) = f_m(j), m \in ¢$. Проверка показывает, что e^{imj} - собственные функции для L^2 с собственными значениями $\frac{m^2}{\sin^2 j}$.

Для L_x и L_y эта $f_m(j)$ не будет собственной. Но из их комбинации можно построить линейную комбинацию $aL_x + bL_y$, которая переведёт $f_m(j)$ вновь в собственные функции для L_z.

$a=1, b=\pm i \Rightarrow L_+ = L_x + iL_y; L_- = L_x - iL_y$. Например,

$L_z\left[L_+ f_m(\varphi)\right] = L_z\left(L_x + iL_y\right) f_m(\varphi) = \left[L_z L_x + iL_z L_y\right] f_m(\varphi) = \left[L_x + iL_y\right]\left(L_z + 1\right) f_m = L_+\left(L_z + 1\right) f_m$

$\left[L_+ L_z\right] = L_+ L_z - L_z L_+ = \left(L_x + iL_y\right)L_z - L_z\left(L_x + iL_y\right) = \left[L_x L_z\right] + i\left[L_y L_z\right] = -iL_y + i^2 L_x = -\left(L_x + iL_y\right) = -L_+$

$L_z L_+ = L_+ L_z + L_+ = L_+\left(L_z + 1\right); L_z\left(L_+ f_m(\varphi)\right) = m\left(L_+ f_m(\varphi)\right) + L_+ f_m(\varphi) = (m+1)\left(L_+ f_m(\varphi)\right) \Rightarrow$

$\Rightarrow L_+ f_m(\varphi)$ является собственной функцией для L_z с собственным значением $(m+1) > m$

Аналогично, $L_z\left[L_- f_m(\varphi)\right] = (m-1) L_- f_m(\varphi)$. L_+ и L_- - операторы повышения и понижения.

$\left[L_z L_+\right] = L_+; \left[L_z L_-\right] = -L_-; \left[L_+ L^2\right] = \left[L_- L^2\right] = 0;\ L_+ L_- = \left(L_x + iL_y\right)\left(L_x - iL_y\right) = L_x^2 + L_y^2 - i\left[L_x L_y\right] =$

$= L_x^2 + L_y^2 + L_z + L_z^2 - L_z^2 = L^2 - L_z^2 + L_z;\ L_- L_+ = L^2 - L_z^2 - L_z; \left[L_+ L_-\right] = 2L_z$.

Собственные функции

L_z и L^2 коммутируют, следовательно, у них может быть выбрана общая система собственных функций. У оператора L^2, совпадающего с $\Delta_{\theta,\varphi}$, собственными функциями будут:

$\varphi_{l,m} = \theta_l^m(\theta) f_m(\varphi) = B_{l,m} P_l^m(\cos\theta) f_m(\varphi)$, где $B_{l,m}$ - нормированный множитель, $P_l^m(\cos\theta)$ - полином Лежандра. Эти функции будут собственными и для L_z. Если в качестве них взять $e^{im\varphi}$, то:

$L^2\psi_{l,m} = l(l+1)\psi_{l,m}; L_z\psi_{l,m} = m\psi_{l,m}$. Очевидно, что $l(l+1) \geq m^2$, если в качестве $\psi(\theta,\varphi)$ - $\psi_{l,m}$.

$\hat{L}_+\psi_{l,m} \to \psi_{l,m+1}$, неравенство должно сохраниться, m_+ - собственные значения.

$\hat{L}_-\psi_{l,m} \to \psi_{l,m-1}$, m_- - последнее собственное значение, при котором неравенство верно.

Если $\hat{L}_+\psi_{l,m} = \hat{L}_-\psi_{l,m} = 0$, $L_+ L_-\psi_{l,m} = \left(L^2 - L_z^2 + L_z\right)\psi_{l,m} = \left(l(l+1) - m_+^2 + m_+\right)\psi_{l,m} = 0$, аналогично для $m_- \Rightarrow l = m_+; -l = m_- \Rightarrow$ собственные значения L_z находятся в $[-l; l]$, всего их - $(2l+1)$.

Каждому собственному значению $\hat{L}_z$ отвечает своя собственная функция, но все собственные функции имеют одно и тоже собственное значение L^2 $\quad l(l+1)$.

Выясним, как действуют $\hat{L}_+$ и $\hat{L}_-$ на нормировку $\psi_{l,m}$. Они переводят их в функции $\psi_{l,m+1}$ и $\psi_{l,m-1}$, т.е. $\hat{L}_+\psi_{l,m} = a_{l,m}^+\psi_{l,m+1}; \hat{L}_-\psi_{l,m} = a_{l,m}^-\psi_{l,m-1}; \hat{L}_+\hat{L}_-\psi_{l,m} = a_{l,m}^+ a_{l,m+1}^-\psi_{l,m} = \left(l(l+1) - m(m+1)\right)\psi_{l,m}$.

Среднее значение $\hat{L}_+\hat{L}_-$ на $\psi_{l,m}$: $\left\langle \psi_{l,m} \middle| \hat{L}_+\hat{L}_+ \middle| \psi_{l,m} \right\rangle = \left\langle \hat{L}_+\psi_{l,m} \middle| \hat{L}_+\psi_{l,m} \right\rangle = \left|a_{l,m}^+\right|^2 \Rightarrow \left(a_{l,m}^+\right)^* = a_{l,m+1}^- u;$

$\left|a_{l,m}^+\right| = \sqrt{l(l+1) - m(m+1)}$.

Простейшие случаи матричного представления операторов углового момента.

Пусть есть множество $\psi_i, i = 1, \ldots, N$, тогда с этими функциями для $\hat{A}$ можно определить матричные элементы $A_{ij} = \left\langle \psi_i \middle| \hat{A} \middle| \psi_j \right\rangle$. Они могут быть записаны в виде матриц. Если бы функции ψ_i образовывали полный набор, то такая матрица полностью представляла бы оператор $\hat{A}$, т.е. задавала бы его в базисе функций ψ_i.

Если ψ_i - собственные функции для B, то говорят, что $\hat{A}$ задан в B-представлении.

Найдём матричное представление L_x, L_y, L_z, L^2 в базисе собственных функций L^2 и L_z. Пусть задано l. $\underline{L^2}: \left\langle y_{l,m_i} \middle| L^2 \middle| y_{l,m_j} \right\rangle = l(l+1)\left\langle y_{l,m_i} \middle| y_{l,m_j} \right\rangle = l(l+1)d_{ij}$. При i=j на диагонали получаем одно и то же число $l(l+1)$, недиагональные элементы равны нулю. $\underline{L_z}$:

$\left\langle y_{l,m_i} \middle| L_z \middle| y_{l,m_j} \right\rangle = m_j \left\langle y_{l,m_i} \middle| y_{l,m_j} \right\rangle = m_j d_{ij}$. Матрица тоже диаг., на диагонали стоят $m_j \in [-l;l]$.

$\underline{L_+}: (L_+)_{ij} = \left\langle y_{l,m_i} \middle| L_+ \middle| y_{l,m_j} \right\rangle = a^+_{l,m_j} \left\langle y_{l,m_i} \middle| y_{l,m_j} \right\rangle = a^+_{l,m_j} d_{i,j+1} = \sqrt{l(l+1) - m_j(m_j+1)}\, d_{i,j+1}$.

$a^-_{l,m} = \left(a^+_{l,m-1}\right)^* \Rightarrow (L_-)_{ij} = \sqrt{l(l+1) - m_j(m_j+1)}\, d_{i,j-1}$. У матрицы L_+ будут отличны от нуля элементы только на побочной диагонали, стоящей над главной диагональю, для L_- - под.

$L_+ = \begin{pmatrix} 0 & a.. \\ 0.. & 0.. \end{pmatrix}; L_- = \begin{pmatrix} 0 & 0.. \\ a.. & 0.. \end{pmatrix}; L_x = \frac{L_+ + L_-}{2}; L_y = \frac{L_+ + L_-}{2i}$. Пример: $l = 1; 2l+1 = 3; m = -1, 0, 1$.

$$L^2 = 2\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; L_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; L_+ = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; L_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}; L_x = \begin{pmatrix} 0 & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}; L_y = \begin{pmatrix} 0 & 1/\sqrt{2} & 0 \\ -1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 0 & -1/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}$$

Системы с непрерывным энергетическим спектром. Нормировка волновых функций.
Множество собственных значений, которые может принимать оператор, образуют спектр собственных значений. Если множество собственных значений образуется за счёт объединения непрерывно изменяющейся энергии, то спектр называется непрерывным. Пусть есть стационарное уравнение Шредингера, пусть есть решения стационарного уравнения Шредингера. Напишем решения временного уравнения Шредингера. Части решения имеют вид:
$y\left(x,t\right)=y\left(x,E\right)e^{-iEt}$; общее решение $E\in\left[0;\infty\right)$:

$y\left(x,t\right)=\int\limits_{E_1}^{E_2}c\left(E\right)y\left(x,E\right)e^{-iEt}dE$, $c\left(E\right)$ задаётся начальным условием $y\left(x,t=0\right)$.

Пусть $c\left(E\right)$ явно не зависит от времени и $\left|c\left(E\right)\right|^2$ интегрируем.

Пусть $N^2=\int\limits_{-\infty}^{\infty}\left|y\right|^2dx=\int\limits_{-\infty}^{\infty}dx\left[\int\limits_{E_1}^{E_2}c^*\left(E'\right)y^*\left(x,E'\right)e^{-iE't}dE'\right]\left[\int\limits_{E_1}^{E_2}c\left(E\right)y\left(x,E\right)e^{-iEt}dE\right]=$

$=\iint dE'dEc^*\left(E'\right)c\left(E\right)e^{i\left(E'-E\right)t}\left(\int y^*\left(x,E'\right)y\left(x,E\right)dx\right)$,

$E'\neq E$; $\left(\int y^*\left(x,E'\right)y\left(x,E\right)dx\right)=d\left(E'-E\right)$ - дельта-функция Дирака.

а). $d\left(E'-E\right)=0$ при $E'\neq E$,

б). $\int\limits_{E_1}^{E_2}dE'f\left(E'\right)d\left(E'-E\right)=f\left(E\right)=0$, $E\in\left[E_1,E_2\right]$.

Полученная при таком подходе нормировка $y\left(x,E\right)$ называется нормировкой на d -функцию.

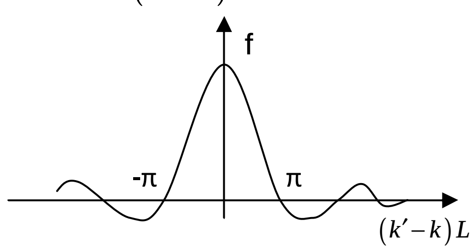
$N^2=\iint dE'dEc^*\left(E'\right)c\left(E\right)e^{i\left(E'-E\right)t}d\left(E'-E\right)=\int dE\left|c\left(E\right)\right|^2$. По условию $\int\left|c\left(E\right)\right|^2dE$ конечен, поэтому для нормировки y достаточно потребовать, чтобы в исходной функции было $c\left(E\right)\in$ ¥ .
Рассмотрим одно из конкретных решений уравнения Шредингера.
Для свободной частицы: $y\left(x,E\right)=Ae^{ikx}+Be^{-ikx}$, $k=\sqrt{2mE}$. Возьмём частное решение $B=0$.

Тогда $y\left(x,E\right)=A_ke^{ikx}$. Рассмотрим $f^*\left(E',E\right)=\int\limits_{-L}^{L}dxy^*\left(x,E'\right)y\left(x,E\right)=\int\limits_{-L}^{L}A_{k'}^*e^{ik'x}A_k^*e^{-ikx}dx=$

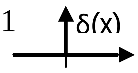
$=A_{k'}^*A_k^*\int\limits_{-L}^{L}e^{i\left(k'-k\right)x}dx=A_{k'}^*A_k^*\left.\frac{e^{i\left(k'-k\right)x}}{i\left(k'-k\right)}\right|_{-L}^{L}=A_{k'}^*A_k^*\frac{e^{i\left(k'-k\right)L}-e^{-i\left(k'-k\right)L}}{i\left(k'-k\right)}=A_{k'}^*A_k^*L\frac{2\sin\left(k'-k\right)L}{\left(k'-k\right)L}$, где

$2A_{k'}^*A_k^*L$ - константа. $f^*\left(E',E\right)$ будет зависеть главным образом от $\frac{\sin\left(k'-k\right)L}{\left(k'-k\right)L}$.

а). $\left(k'-k\right)\to0$, т.е. $k'=k=0\Rightarrow\frac{\sin\left(k'-k\right)L}{\left(k'-k\right)L}\to1$

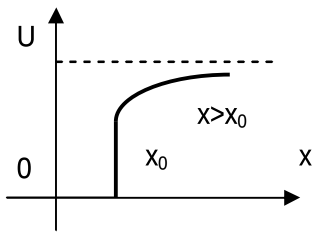


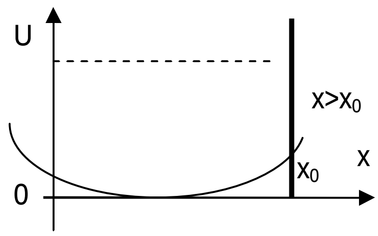
б). $k\neq0$. $L\uparrow\Rightarrow$ синус стягивается, а высота пика к центру растёт, но и затухание происходит быстрее:
в). $L\to\infty\Rightarrow f\to d$ -функции: $\int d\left(x\right)dx=1$



Одномерное движение. Прямоугольный потенциальный ящик с бесконечно высокими стенками. Прямоугольный потенциальный барьер.

Рассмотрим одномерное стационарное уравнение Шредингера $\mathbf{H} = -\frac{1}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + U(x)$, которое запишем: $\mathbf{H}y = Ey$. Тогда $\frac{d^2y}{dx^2} = 2m\big(U(x) - E\big)y$. Чтобы существовала y'', необходимо существование y и $y' \in C$. y'' определяется поведением $U(x)$. Из вероятностного смысла $|y(x)|^2$ следует, что функции y должны быть всюду ограничены. Вблизи x_0, где потенциал ограничен, в том числе и там, где он разрывен, можно написать:
$y = a_0 + a_1(x - x_0) + a_2(x - x_0)^2 + \bar{\bar{o}}(x - x_0)^2$, где a_i - постоянные величины, $\bar{\bar{o}}(x - x_0)^2$ - функция, стремящаяся к нулю быстрее, чем $(x - x_0)^2$ при $x = x_0$; $a_0 = y(x_0); a_1 = y'(x_0)$, коэффициент a_2 при наличии разрыва в точке различен слева и справа от этой точки и $a_2 = y''/2$. Если найдены решения $y_{л}$ и $y_{пр}$ уравнения Шредингера, то в точке x_0 они удовлетворяют условиям сшивания: $y_{л}(x_0) = y_{пр}(x_0); y'_{л}(x_0) = y'_{пр}(x_0)$. Если же потенциал $U(x) \to \infty$, в области $x \ge x_0$ соотношение $\frac{d^2y}{dx^2} = 2m\big(U(x) - E\big)y$ будет иметь смысл, только если y всюду в этой области обращается в ноль. Т.е. имеется бесконечно высокая потенциальная стенка, за пределы которой частица не проникает. Обычно граничное условие $y_{пр}(x) = 0$.



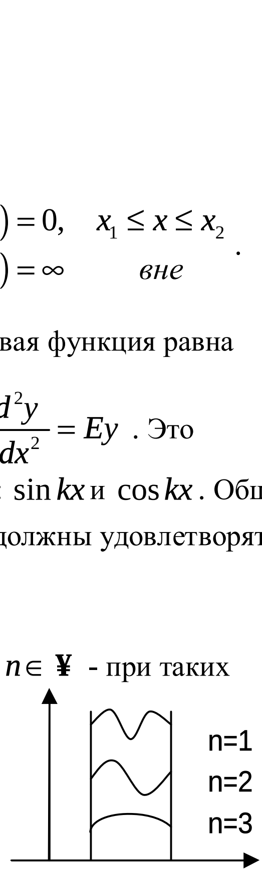


Одномерный прямоугольный потенциальный ящик.

Условия сшивания: $y(x_0 - 0) = y(x_0 + 0); y'(x_0 - 0) = y'(x_0 + 0)$. $\begin{cases} V(x) = 0, & x_1 \le x \le x_2 \\ V(x) = \infty & вне \end{cases}$.

Пусть $x_1 = -\frac{L}{2}, x_2 = \frac{L}{2}, L -$ длина ящика. В областях $x > x_2$ и $x < x_1$ волновая функция равна нулю. В самом ящике $U(x) = 0$, уравнение Шредингера имеет вид: $-\frac{1}{2m}\frac{d^2y}{dx^2} = Ey$. Это дифференциальное уравнение имеет два частных решения при заданной E: $\sin kx$ и $\cos kx$. Общее решение имеет вид: $y_E(x) = A\sin kx + B\cos kx, k = \sqrt{2mE}$. Эти решения должны удовлетворять условию $y_E(-L/2) = y_E(L/2) = 0$ (из условий сшивания).

$\begin{cases} A\sin\left(-kL/2\right) + B\cos\left(-kL/2\right) = 0 \\ A\sin\left(kL/2\right) + B\cos\left(kL/2\right) = 0 \end{cases}$, откуда: $kL = p\,n, \frac{p^2n^2}{L^2} = 2Em; E_n = \frac{p^2n^2}{2mL^2}, n \in ¥$ - при таких дискретных значениях энергии уравнение Шредингера имеет решение.

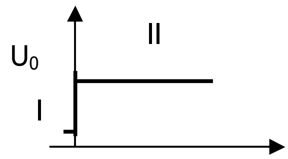


$y_n = A_n \sin\frac{pn}{L}\left(x+\frac{L}{2}\right)$, A_n - не определены. Вероятность обнаружить

частицу в ящике $1=\int\limits_{-L/2}^{L/2}|y_n|^2\,dx = A_n^2\int\limits_{-L/2}^{L/2}\sin^2\frac{pn}{L}\left(x+\frac{L}{2}\right)dx = A_n^2\frac{L}{2} \Rightarrow A_n=\sqrt{2/L}$. Волновая функция получена. Спектр дискретен.

Ступенька потенциала или потенциальный барьер.

Пусть $U=0$ при $x<0$, $U=U_0$ при $x\geq 0$. Тогда уравнение Шредингера имеет решение: I. $y_I = A_I e^{icx}+B_I e^{-icx} \equiv a_1\cos cx + b_1 \sin cx$



$a_1 = A_I + B_I$; $b_1 = i\left(A_I+B_I\right)$; $-\frac{d^2}{dx^2}y_I = 2mEy_I$ $c=\sqrt{2mE}$

II. $-\frac{d^2}{dx^2}y_{II} = 2m\left(E-U_0\right)y_{II}$; а). $E>U_0$: $y_{IIa} = A_{II}e^{ikx}+B_{II}e^{-ikx}$.

б). $0<E\leq U_0$: $y_{IIb}=A_{II}e^{lx}+B_{II}e^{-lx}$. Поскольку l в y_{IIb} - действительное пололжительное число, а волновая функция при $x\to\infty$ должна быть ограничена $\Rightarrow a=0$ и $y_{IIb}=Be^{-lx}$. Функции y_I и y_{II}, y'_I и y'_{II} должны быть сшиты в точке $x=0$, в точке, где они непрерывны. Перейдём к следующим условиям сшивания (решения действительны при всех положительных значениях E):

а). $E>U_0$: $A_{II}=a\,A_I - b\,B_I B_{II} = a\,A_I - b\,B_I$, где $a=\frac{c+k}{2k}$, $b=\frac{c-k}{2k}$.

б). $E<U_0$: $b=\frac{2c}{c+il}A_I$ $B_I=\frac{ic+l}{ic-l}A_I$. Возникает туннельный эффект. Коэффициент

прозрачности: $D=D_0\exp\left(-\frac{2}{\mathbf{h}}\int\limits_{x_1}^{x_2}\sqrt{\left(2mU_0-E\right)}dx\right)$

Одномерное движение гармонического осциллятора.

Рассмотрим случай одномерного движения в рамках теории гармонического осциллятора. Пусть на материальную точку массой m_0 действует упругая сила $F_{упр}=-kx$, следовательно, уравнение движения осциллятора: $m_0\ddot{x}=-kx$; $x=a\cos wt$ или $x=A\sin\left(wt+d\right)$; $w=\sqrt{k/m_0}$;

$a_x=-aw^2\cos wt\neq 0$. Колебания заряженной частицы сопровождаются излучением, интенсивность которого пропорциональная полное энергии гармонического осциллятора.

$U\left(x\right)=-\int\limits_0^x F\left(x\right)dx = -\int\limits_0^x -kxdx = \frac{w^2m_0x^2}{2}=\frac{w^2m_0a^2\cos^2 wt}{2}$;

$T=\frac{m_0\left(-aw\sin wt\right)^2}{2}=\frac{m_0a^2w^2\sin^2 wt}{2}$; $U\left(x\right)+T=E=\frac{m_0a^2w^2}{2}=\frac{ka^2}{2}$. $E : w^2$. В точке $-ax$: $x=\pm a$, $\vec{n}_{част}=0$, частица далее начинает двигаться в противоположном направлении $\vec{n}_{\max}$ в $x=0$. Перейдём к квантовомеханической системе. $U\left(x\right)$ не зависит от t, тогда рассмотрим

стационарное уравнение Шредингера. $\hat{H}y=\left(-\frac{1}{2m}\frac{d}{dx^2}+\frac{k}{2}x^2\right)y\left(x\right)=Ey\left(x\right)$.

При $x\to\pm\infty$, $U\left(x\right)\to\infty \Rightarrow$ волновая функция $y\left(x\right)\to 0$, т.е. происходит финитное движение. Вспомним, что функции, являющиеся решениями уравнения Шредингера, при условии, что $V>E$ при $x>x_r$ и $x<x_l$, отвечают финитному движению, т.е. движению в конечной области и обладают интегрируемым квадратом модуля. Собственные функции для одномерного гамильтониана ортогональны, если они относятся к разным собственным значениям. В

одномерных задачах функции, отвечающие финитному движению, невырождены. Если у нас есть потенциал, ограниченный слева и справа бесконечно высокими стенками ($y_{\text{граничн.}} = 0$), то при расширении границ собственные значения уменьшаются. Для волновой функции низшего собственного значения E дискретного спектра не имеет узлов. При возрастании их количество увеличивается на единицу.

Пусть $y(x) = e^{-f(x)}$ ($y(x) = 0,\, x \to \pm\infty \Rightarrow f(x) \uparrow$ при $x \to \pm\infty$). Тогда $\frac{1}{2m}\left(e^{-f(x)} f'(x)\right)' =$ $= \frac{1}{2m} e^{-f(x)} f'(x) + \frac{1}{2m} f'(x)\left(-f'(x)\right)e^{-f(x)} \Rightarrow \frac{1}{2m} f''(x) - \frac{1}{2m}\left(f'(x)\right)^2 + \frac{k}{2}x^2 = E$. Если при увеличении $|x|$ f'' растёт медленнее, чем f', то пренебрежём E и f''. Тогда получим:

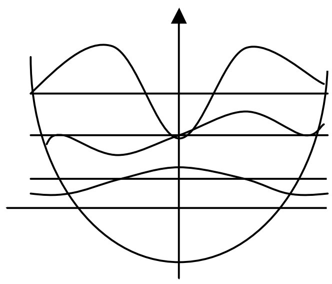
$\frac{1}{2m}\left(f'(x)\right)^2 = \frac{k}{2}x^2; \pm\sqrt{kmx^2} = \frac{df}{dx}$; откуда: $f(x) = \pm\sqrt{km}\,\frac{x^2}{2}$.

$y = e^{-f(x)}; f(x) = \pm\frac{\sqrt{km}}{2}x^2; f(x) > 0 \Rightarrow y(x) = P(x)e^{-\frac{\sqrt{km}}{2}x^2}, x = \sqrt{km}; y(x) = P(x)e^{-\frac{x}{2}x^2}$;

$-\frac{d^2y}{dx^2}\frac{1}{2m} + \frac{k}{2}x^2 y(x) = Ey(x) \quad \Big| : xe^{-\frac{x}{2}x^2} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{x}\frac{d^2P}{dx^2} - 2x\frac{dP}{dx} + 2nP = 0;$ где $n = \frac{mE}{x} - \frac{1}{2}$. Если ввести $y = \sqrt{x}\,x$, то получится уравнение Эрмита $(*)\ \frac{d^2S}{dy^2} - 2y\frac{dS}{dy} + 2nS = 0;\ S(y) = P\left(x^{-1/2}y\right)$.

Тогда: $y\left(x^{-1/2}y\right) = S(y)e^{-y^2/2}$. $\hat{H}y = -\frac{1}{2m}x\frac{d^2}{dy^2} + \frac{ky^2}{2x} = \frac{w}{2}\left(\frac{d^2}{dy^2} + y^2\right)$. Пусть $S(y)$ можно записать как сумму $\sum_{i=0}^{\infty} a_i y_i$. Тогда: $\frac{d^2S}{dy^2} = \sum_{i=0}^{\infty}(i+2)(i+1)a_{i+2}y^i;\ 2y\frac{dS}{dy} = \sum_{i=0}^{\infty} i a_i y^i$. Тогда, исходя из $(*)$, $\sum_{i=0}^{\infty}\left[(i+2)(i+1)a_{i+2} - 2(i-n)a_i\right]y^i = 0;\ a_{i+2} = 2\frac{i-n}{(i+2)(i+1)}a_i$, $i = 0,1,\ldots$

$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\frac{x}{m} = w\left(n + \frac{1}{2}\right) = \sqrt{\frac{k}{m}}\left(n + \frac{1}{2}\right)$.

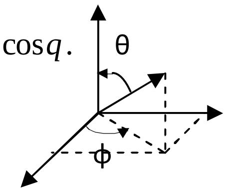


$y_n = H_n(y)e^{-y^2/2}$, $n = 0,1,\ldots$ Итого, $H(y) = B_n S_n(y)$, где $H(y)$ - полином Эрмита, а B_n - нормировочный коэффициент. $B_n = \left(2^n n!\sqrt{p}\right)^{-1/2}$, $S_n = (-1)^n e^{y^2}\frac{d^n}{dy^n}e^{-y^2}$

Сферический гармонический осциллятор. Разделение переменных. Радиальная и угловая части.

Перейдём к сферической системе координат. Пусть имеется частица в потенциальном поле U(r), зависящим только от её расстояния r до начала координат, где расположен силовой центр, и не зависящим от направления радиус-вектора частицы.

Стационарное уравнение Шредингера $\left(-\frac{1}{2m}\Delta+U(r)\right)y\ (r)=Ey\ (r)$ удобно решать в сферической системе координат, т.е. $x=r\sin q\ \cos j\,;y=r\sin q\ \sin j\,;z=r\cos q$.



Оператор Лапласа в сферической системе координат: $\Delta=\Delta_r+\frac{1}{r^2}\Delta_{q,j}$.

Вернёмся к уравнению Шредингера:

$\left[-\frac{1}{2m}\left(\Delta_r+\frac{1}{r^2}\Delta_{q,j}\right)+U(r)\right]y\ (r,q,j\ )=Ey\ (r,q,j\ )$. Домножим на r^2:

$$\left[r^2\left(-\frac{1}{2m}\Delta_r+U(r)-E\right)-\frac{1}{2m}\Delta_{q,j}\right]y\ (r,q,j\ )=0\quad(**).$$

Замечание: пусть $\hat{A}(x,y)=\hat{B}(x)+\hat{C}(y)$, тогда $\hat{A}y\ (x,y)=\left(\hat{B}+\hat{C}\right)y\ (x,y)=ay\ (x,y)$, можно написать: $y\ (x,y)=c\ (y)f\ (x)$, тогда $ay\ (x,y)=c\ (y)\hat{B}f\ (x)+f\ (x)\hat{C}c\ (y)$,

$a=\frac{1}{f\ (x)}\hat{B}f\ (x)+\frac{1}{c\ (y)}\hat{C}c\ (y)=const$, x и y не связаны $\Rightarrow$ равенство выполняется, если

$\frac{1}{c\ (y)}\hat{C}c\ (y)=l$, $\frac{1}{f\ (x)}\hat{B}f\ (x)=a-l$. Получается, что $\hat{C}c\ (y)=l\,c\ (y)$ и $\hat{B}f\ (x)=(a-l\ )f\ (x)$.

Если эти уравнения имеют решения, то частным решением $\hat{A}y\ (x,y)=ay\ (x,y)$ будет функция $y\ (x,y)=c\ (y)f\ (x)$. Мы провели разделение переменных. Используем $(**)$: $y\ (r,q,j\ )=$

$=R(r)Y(q,j\ )$,тогда: $r^2\left(-\frac{1}{2m}\Delta_r R(r)Y(q,j\ )+U(r)y\ -Ey\ \right)-\frac{1}{2m}R(r)Y(q,j\ )\Delta_{q,j}=0$

$$r^2\left(-\frac{1}{2m}\frac{1}{R(r)}\Delta_r R(r)+U(r)-E\right)-\frac{1}{2m}\frac{1}{Y(q,j\ )}\Delta_{q,j}Y(q,j\ )=0$$

$$\begin{cases} r^2\left(-\frac{1}{2m}\frac{1}{R(r)}\Delta_r R(r)+U(r)+\frac{l}{r^2}\right)=Er^2 \\ -\frac{1}{2m}\frac{1}{Y(q,j\ )}\Delta_{q,j}Y(q,j\ )=l \end{cases};\quad \begin{cases} -\frac{1}{2m}\Delta_r R(r)+U(r)R(r)+\frac{l}{r^2}R(r)=ER(r) \\ -\frac{1}{2m}\Delta_{q,j}Y(q,j\ )=l\,Y(q,j\ )\quad(***) \end{cases}$$

В $(***)$ можно снова разделить переменные:

$$-\frac{1}{2m}\left(\frac{1}{\sin q}\frac{\partial}{\partial q}\left(\sin q\,\frac{\partial}{\partial q}\right)+\frac{1}{\sin^2 q}\frac{\partial^2}{\partial j^{\,2}}\right)Y(q,j\ )=l\,Y(q,j\ )$$

$-\frac{1}{2m}\left(\sin q\,\frac{\partial}{\partial q}\left(\sin q\,\frac{\partial}{\partial q}\right)+\frac{\partial^2}{\partial j^{\,2}}\right)Y(q,j\ )=l\,Y(q,j\ )\sin^2 q$. Тут: $Y(q,j\ )=J\ (q)f\ (j\ )$;

$$-\frac{1}{2m}\left(\frac{1}{J\ (q)}\sin q\,\frac{\partial}{\partial q}\left(\sin q\,\frac{\partial}{\partial q}\right)J\ (q)+\frac{1}{f\ (j\ )}\frac{\partial^2}{\partial j^{\,2}}f\ (j\ )+2m l\,\sin^2 q\ \right)=0$$

$$\begin{cases} -\dfrac{1}{2m}\dfrac{\partial^2}{\partial j^2} f\left(j\right) = u f\left(j\right), \quad k^2 = 2mu & (1) \\ -\dfrac{1}{2m}\sin q \dfrac{\partial}{\partial q}\left(\sin q \dfrac{\partial}{\partial q}\right) J\left(q\right) - l \sin^2 q \cdot J\left(q\right) = -u J\left(q\right) & (2) \end{cases}.$$

Решение (1): $f\left(j\right) = Ae^{kj} + Be^{-kj}$. Функция должна удовлетворять $f\left(j + 2p\right) = f\left(j\right) \Rightarrow$

$A\left(e^{k(j+2p)} - e^{-kj}\right) = -B\left(e^{-k(j+2p)} - e^{-kj}\right)$; $Ae^{kj}\left(e^{2pk} - 1\right) = -Be^{-kj}\left(e^{-2pk} - 1\right)$;

$Ae^{2kj}\left(e^{2pk} - 1\right) = -B\left(e^{-2pk} - 1\right)$, где $Ae^{2kj}\left(e^{2pk} - 1\right)$ зависит от j, а $-B\left(e^{-2pk} - 1\right)$ - константа.

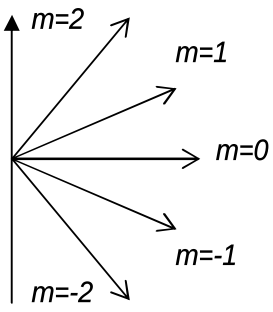
Т.о. $e^{2pk} = 1$ и $e^{-2pk} = 1$. Тогда $k = \sqrt{2mu} = mi; \quad m \in 0, ¥ \Rightarrow u < 0$. Поэтому

$f\left(j\right) = Ae^{imj} + Be^{-imj}, u = -\dfrac{m^2}{2m}$. Решение (2) более сложное.

Если вместо q взять $u = \cos q$, то при условии, что $2ml = l\left(l+1\right)$, $l \in 0, ¥$, получится так называемое присоединённое уравнение Лежандра, решением которого служит присоединённый полином Лежандра$\left(P_l^m\left(u\right)\right)$: $P_l^m\left(u\right) = \left(-1\right)^l \dfrac{\left(1-u^2\right)^{m/2}}{2^l L!} \dfrac{d^{l+m}}{du^{l+m}}\left(1-u^2\right)^l$. Нормированные на единицу функции: $J_l^m\left(q\right) = \sqrt{\dfrac{(2l+1)}{2}\dfrac{\left(l-|m|\right)!}{\left(l+|m|\right)!}} \cdot P_l^m\left(\cos q\right)$. При одном и том же m и различных l функции $J_l^m\left(q\right)$ ортогональны друг другу. $\left\langle J_{l'}^{m'} \middle| J_l^m \right\rangle = d_{l'l} d_{m'm}$. Итак, в центральном поле волновые функции частиц представлены в виде произведений трёх функций: $y\left(r,q,j\right) = R\left(r\right) q_l^{|m|} f\left(j\right)$. Видно, что E и $R\left(r\right)$ зависят от l, следовательно, и от l, но не зависят от m. Угловые функции не зависят от m, $U\left(r\right)$.

Жёсткий ротатор.

Это материальная точка, вращающаяся вокруг неподвижного центра. Момент импульса сохраняется.



$L = \sqrt{l(l+1)}\mathbf{h}$, *l* – орбитальное квантовое число; *l*=0, 1, 2,3…

$F_2 = \dfrac{l(l+1)\mathbf{h}}{2I}$. $L_z = m\mathbf{h}$ [m – магнитное квантовое число]

m= 0, ±1, ±2, … , ±l; $\Delta E = E_l - E_{l-1} = \dfrac{\left[l(l+1) - (l-1)l\right]}{2I}\mathbf{h}^2$

$L_x L_y - L_y L_x = iL_z; L_y L_z - L_z L_y = iL_x; L_z L_x - L_x L_z = iL_y$. Собственные значения выводятся, исходя из оператора повышения и понижения. L_z: $L_+ = L_x + iL_y; L_- = L_x - iL_y$. Если m – собственное значение для L_z, то $l(l+1) \geq m^2$ - с.з. для L^2.

Сложение моментов. Если в классике $L_{1,2} = L_1 + L_2$, то в квантовой механике $L^2 = \left(L_1 + L_2\right)^2 = L_1^2 + L_2^2 + L_1 L_2 + L_2 L_1$, т.е. ситуация сложнее. Сложение моментов – это построение собственных функций L^2 по собственным функциям L_1^2 и L_2^2. Из всевозможных произведений функций, собственных для L_1^2, L_2^2, L_{1z}, L_{2z}, можно построить собственные функции для L^2 с собственными значениями, задаваемыми числами: $l = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \ldots, l_1 - l_2$. Тогда, согласно матричному представлению: $L^2 = \begin{pmatrix} l(l+1) & 0 & 0 \\ 0 & l(l+1) & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix}; L_z = \begin{pmatrix} -l & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & l \end{pmatrix}$. i – строки, j –столбцы

Для L_+ над диагональю: $\sqrt{l(l+1) - m_j(m_j+1)}\,\delta_{i,j+1}$, остальное – ноль.

Для L_- под диагональю: $\sqrt{l(l+1) - m_j(m_j-1)}\,\delta_{i,j-1}$; $L_x = \dfrac{L_+ + L_-}{2}$; $L_y = \dfrac{L_+ + L_-}{2i}$. Если $l = 1, 2l + 1 = 3$

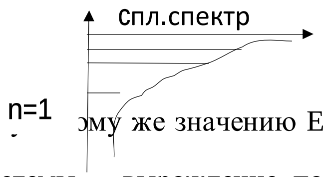
$$L^2 = 2\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; L_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; L_+ = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; L_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}; L_x = \begin{pmatrix} 0 & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}; L_y = \begin{pmatrix} 0 & 1/\sqrt{2} & 0 \\ -1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 0 & -1/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}$$

Задача об атоме водорода. Разделение переменных. Дискретный спектр.

1. Электрон в атоме может двигаться только по определенным стационарным орбитам, каждой из которых можно приписать определенный номер $n = 1, 2, 3, \ldots$. Такое движение соответствует стационарному состоянию атома с неизменной полной энергией E_n. Это означает, что движущийся по стационарной замкнутой орбите электрон, вопреки законам классической электродинамики, не излучает энергии.

2. Разрешенными стационарными орбитами являются только те, для которых угловой момент импульса L электрона равен целому кратному величины постоянной Планка $\hbar$. Поэтому для n-ой стационарной орбиты выполняется условие квантования $L = n\hbar,\ n = 1, 2, \ldots$

3. Излучение или поглощение кванта излучения происходит при переходе атома из одного стационарного состояния в другое (рис. 5.4). При этом частота ω излучения атома определяется разностью энергий атома в двух стационарных состояниях, так что $\hbar\omega_{nk} = E_k - E_n,\ k > n$



l – орбитальное, n – главное, m – магнитное. Зависимость U(r):r

Энергия зависит только от главного квантового числа. $E = -\dfrac{1}{2n^2}$ Одн... ому же значению E может отвечать несколько знач. волн. ф-ции, описывающих сост. системы – вырождение по энергии.

Задача об атоме водорода – это задача о двух частицах, взаимодействующих между собой без какого-го либо внешнего воздействия. Атом водорода включает $\oplus$ и $\bar{e}$, взаимодействующие по кулоновскому закону: $F \sim \dfrac{kq_1q_2}{r^2}, U = -\dfrac{l^2}{r}$. Пусть у ядра заряд $z_{\bar{e}}$, тогда для $\oplus$ и $\bar{e}$:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_1}p_1^2 + \frac{1}{2m_1}p_2^2 + U(r) = -\frac{1}{2m_1}\Delta_1 - \frac{1}{2m_1}\Delta_2 - \frac{z}{r},\ \bar{e} = 1.$$

Декартовы координаты ядра x_1, y_1, z_1, 2 частицы - x_2, y_2, z_2. Переходим от исходных радиус-векторов частиц к координатам центра масс. Введём радиус-вектор $\vec{R} = \dfrac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{M}$ и $\vec{r} = a\vec{r}_1 + b\vec{r}_2$, причём $\vec{R}$ и $\vec{r}$ линейно нез-мы. Выразим $\vec{r}_1$ и $\vec{r}_2$: $\vec{r}_1 = \dfrac{bM}{bm_1 - am_2}\vec{R} - \dfrac{m_2}{bm_1 - am_2}\vec{r}$; $\vec{r}_2 = \dfrac{a\vec{R}M - m_1\vec{r}}{am_2 - bm_1}$.

$\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ $\quad(\hbar = 1)$; тогда $\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial X}{\partial X_1}\frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial x}{\partial x_1}\frac{\partial}{\partial x} = \frac{m_1}{M}\frac{\partial}{\partial X} + a\frac{\partial}{\partial x}$; $\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{m_2}{M}\frac{\partial}{\partial X} + b\frac{\partial}{\partial x}$;
аналогично для y и z. Исходя из этого, получим:

$\hat{H} = -\frac{1}{2m_1}\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} - \frac{1}{2m_2}\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} = -\frac{1}{2M}\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} - \frac{1}{2}\left(\frac{a^2}{m_1} + \frac{b^2}{m_2}\right)\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} - \frac{a+b}{M}\frac{\partial^2}{\partial X \partial x}$. Пусть для простоты $a + b = 0$, $a = 1$. Тогда: $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$, $\vec{r}_1 = \vec{R} + \frac{m_2\vec{r}}{M}$ и $\vec{r}_2 = \vec{R} - \frac{m_1\vec{r}}{M}$. Итого:

$\hat{H} = -\frac{1}{2M}\Delta_R - \frac{1}{2m}\Delta - \frac{z}{r}$, где $\Delta_R = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}$, $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$, $m = \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)^{-1}$.

$\hat{H}$ не зависит явно от времени, поэтому переходим к стационарному уравнению Шредингера: $\hat{H}y = Ey$. 1 слагаемое зависит от X,Y,Z; 2 – от x,y,z, следовательно, волновую функцию можно искать в виде $y = c(R)f(r)$ и разделить переменные:

$$\left[\hat{H} = -\frac{1}{2M}\Delta_R - \frac{1}{2m}\Delta - \frac{z}{r}\right]c(R)f(r) = Ec(R)f(r),$$

$$\begin{cases} -\frac{1}{2M}\Delta_R c(R)f(r) = Ec(R)f(r) \\ \left(-\frac{1}{2m}\Delta - \frac{z}{r}\right)f(r)c(R) = E'c(R)f(r) \end{cases}; \quad \begin{cases} -\frac{1}{2M}\Delta_R c(R) = Ec(R) \quad (1) \\ \left(-\frac{1}{2m}\Delta - \frac{z}{r}\right)f(r) = E'f(r) \quad (2) \end{cases};$$

$E' = E - e$ (полная минус поступательная). Уравнение (1) соответствует свободному движению «частицы» M и радиус-вектору $\vec{R}$. Так, что $c(R) = Ae^{i\vec{k}\vec{R}}, \vec{k} = \sqrt{2mE}\vec{n}, \vec{n}$ - единичная волна в направлении движения. A – нормировочный множитель. Уравнение (2) соответствует задаче о частице в центральном поле с массой m. Перейдём к сферическим координатам, разделим переменные q, j и r, получим 2 уравнения - радиальное и угловое:

$\left(-\frac{1}{2m}\left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\Delta_{q,j}\right) - \frac{z}{r}\right)f(\vec{r}) = E'f(\vec{r})$; $\qquad f(\vec{r}) = F(r)Y(q,j)$. Тогда:

$\left(-\frac{1}{2m}\left(\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \Delta_{q,j}\right) - zr\right)F(r)Y(q,j) = r^2E'F(r)Y(q,j)$.

$$\begin{cases} -\frac{1}{F(r)}\frac{1}{2m}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)F(r) - zr - r^2E' = -l \quad (1) \\ -\frac{1}{2m}\frac{1}{Y(q,j)}\Delta_{q,j}Y(q,j) = l \quad (2) \end{cases}$$

$(2):\left(-\frac{1}{2m}\right)\hat{L}^2Y(q,j) = lY(q,j) = \frac{1}{2m}l(l+1)Y(q,j);\ l = \frac{l(l+1)}{2m}$

$(1): -\frac{1}{F(r)}\frac{1}{2m}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)F(r) - zr + \frac{l(l+1)}{2m} = E'r^2$;

$-\frac{1}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)F(r) - \frac{F(r)z}{r} + \frac{l(l+1)}{2mr^2}F(r) = E'F(r)$. Получим:

$$\begin{cases} -\frac{1}{2m}\Delta_r F(r) - \frac{z}{r}F(r) + \frac{1}{r^2}\frac{l(l+1)}{2m}F(r) = E'F(r) \quad (1) \\ -\frac{1}{2m}\Delta_{q,j} Y(q,j) = \frac{l(l+1)}{2m}Y(q,j) \quad (2) \end{cases}$$

. Остановимся только на решении радиального уравнения. Если сделать замену $r = l\,x$, то полученное уравнение можно свести к уравнению для присоединённых полиномов Лагерра: $L_a^b(x) = a_{n+l}^{2l+1}(x); n = 1, 2, ...; l = 0, 1, ..., n-1$, определённых $L_a^b(x) = \frac{d^b}{dx^b}\left[e^x \frac{d^a}{dx^a}\left(x^a - e^{-x}\right)\right]$. Решение радиального уравнения представляется в виде $f_{n,l}(r) = f_{n,l}\left(\frac{n}{2mz}x\right) = j_{n,l}(x) = A_{n,l}x_l^{l-x/r}L_{n+l}^{2l+1}(x)$.

Функции $f_{n,l}(r)$ и $f'_{n,l}(r)$ при $n \neq n'$ ортогональны: $\int_0^\infty f^*{}_{n,l}(r) f^*{}_{n',l}(r) r^2 dr = d_{n,n}{}'$. n называется главным квантовым числом, l – орбитальным (определяет угловой момент электрона). Например, $f_{1,0} = 2a\,e^{-r}, a = (mZ)^{3/2}, r = mZr$.

Характеристики радиальных функций:

1). Каждая функция представляет собой произведение экспоненты на полином вида $r^l p_{n-l-1}(r)$. Поэтому у этих функций имеется $(n-l-1)$ узлов, не учитывая 0 и бесконечность. Так, если $l = 0, r = 0$; то функции не стремятся к нулю, если $l \neq 0, r = 0$; то функции обращаются в 0.

2). При увеличении n радиальные функции имеют всё меньшие абсолютно максимальные значения и всё большую протяжённость. Наряду с l число n задаёт волновую функцию и полностью определяет энергию системы: $E_n = -\frac{mz^2}{2n^2}, n = 1, 2, ...$

Полная волновая функции каждого квантового состояния определяется произведением радиальной и угловой частей: $y(r,q,j) = f_{n,l}J_{lm}(q,j)$

Вероятность обнаружить электрон в заданной точке пространства с координатами r,q,j равна: $p(r,q,j)\,drdq\,dj = \left|f_{n,l}J_{lm}(q,j)\right|^2 r^2 \sin q\,drdq\,dj$. Например, в ядре состояние функции не зависит от углов и определяется: $p_n(r) = \left|f_{1,0}(r)\right|^2 r^2$

Вариационный метод. Метод Ритца.
Нужно искать приближённые решения уравнения Шредингера. Вариационный метод базируется на построении: дифференциальные уравнения могут рассматриваться, как уравнения, определяющие функции, на которых функционалы достигают экстремальных значений. Функционал – это преобразователь, ставящий в соответствие каждой функции число. Интеграл – это линейная функция. $F = \langle y \mid A \mid y \rangle = \langle a \rangle = \int y^{*} A y \, dx$.

Пусть $j(x)$ получает приращение $dj(x)$, тогда функционал получает приращение $F[j(x) + dj(x)] - F[j(x)]$, главная линейная часть по $dj(x)$ называется вариацией функционала F, обозначаемая $dF[j(x)]$. $dj(x)$ - вариация $j(x)$. Так, функционал должен достигнуть экстремума $\Rightarrow dF[j(x)] = 0$. Так, рассмотрим функционал энергии $I(y) = \langle y \mid \hat{\mathbf{H}} \mid y \rangle$. Если заменить y на j : $\langle y \mid \hat{\mathbf{H}} \mid y \rangle = \dfrac{\langle j \mid \hat{\mathbf{H}} \mid j \rangle}{\langle j \mid j \rangle}$, y - нормирована, j - не обязательно. В результате сложных преобразований получим равенство $\left(\hat{\mathbf{H}} - I\right) j = 0$. Получается, что если j обеспечивает экстремум функционалу $I(j)$, то функционал на этой функции j равен собственному значению j -экстремали, т.е. функции, на которой функционал достигает экстремума.

Т.о., задачу нахождения решения дифференциального уравнения Шредингера можно свести к нахождению экстремалей функционала энергии. Выбираем класс функций (зависит от параметров), состояние функции энергии на этих функциях, ищем экстремали функций, изменяя функции в пределах класса (те, на которых функционал имеет экстремум). Такие функции будут близки к точным функциям, т.е. будут их оценками; чем больше класс пробных функций, тем точнее оценки. Точные функции – функции, на которых оператор должен быть ограничен снизу (одно из условий) $\langle j \mid \hat{\mathbf{A}} \mid j \rangle \geq C$. Пусть для $\hat{\mathbf{H}}$ существует j_0 такое, что $\langle j_0 \mid \hat{\mathbf{H}} \mid j_0 \rangle \geq C \Rightarrow$ функционал энергии на j_0 будет иметь минимальное значение, т.о. j_0 будет собственной функцией для $\hat{\mathbf{H}}$, $C = E_0$. На других функциях j функционал будет иметь большие значения, чем $C = E_0$: $\langle j \mid \hat{\mathbf{H}} \mid j \rangle > E_0$ - вариационный принцип (среднее значение $\hat{\mathbf{H}}$ на любой нормированной функции из класса функций больше минимального значения энергии системы, оно равно ему, если j совпадает с собственной функцией $\hat{\mathbf{H}}$ с собственным значением E_0). Состояние E_0 называется основным, любое состояние $E_0 < E$ - возбуждённым.

Для возбуждённых состояний: E_1 - первое возбуждённое состояние служит нижней границей функционала энергии на всех тех функциях, которые ортогональны к j_0: $\langle j \mid \hat{\mathbf{H}} \mid j \rangle \geq E_1$. Т.о., минимальное значение E_1 достигается на j_1: $\hat{\mathbf{H}} j_1 = E_1 j_1$. Далее аналогично.

Метод Ритца.

Пробные функции j можно представить в виде линейных комбинаций известных c_i : $\sum_{i=1}^{n} C_i c_i = j$;

$I(j) = \langle j \mid \hat{\mathbf{H}} \mid j \rangle = \sum_{l,k=1}^{n} C_k^{*} C_l \langle c_k \mid \hat{\mathbf{H}} \mid c_l \rangle$, где $\langle c_k \mid \hat{\mathbf{H}} \mid c_l \rangle = H_{kl}$.

$1=\langle j\,|\,j\rangle=\sum_{l,k=1}^{n}C_k^*C_l\langle c_k\,|\,c_l\rangle=\sum_{l,k=1}^{n}C_k^*C_lS_{kl}$. Нужно найти экстремум $I(j)$. Найдём безусловный экстремум: $F(j)=I(j)-e\langle j\,|\,j\rangle$, e - собственное значение в линейном варианте задачи.

$$F(j)=f(C_1,C_2,...,C_n)=\sum_{l,k=1}^{n}C_k^*C_l\left(H_{kl}-eS_{kl}\right)$$

$$(*)\quad \frac{\partial f}{\partial C_k^*}=\sum_l C_l\left(H_{kl}-eS_{kl}\right)=0, k=1,2,...,n,\qquad \left(\frac{\partial f}{\partial C_k}\right)^*=\sum_l C_l\left(H_{kl}-e^*S_{kl}\right)=0$$

$$\frac{\partial f}{\partial C_k}=\sum_l C_l^*\left(H_{lk}-eS_{lk}\right)=0, k=1,2,...,n,\quad \frac{\partial f}{\partial C_k^*}-\left(\frac{\partial f}{\partial C_k}\right)^*=\left(e^*-e\right)\sum_l C_lS_{kl}=0$$

$e^*-e=0$, $e^*=e\Rightarrow e$ - вещественно, при решении $(*)$ получим $\left(H-e_iS\right)c_i=0,\quad i,k,l=1,...,n$

Тогда $HC=SCE\Rightarrow$ получаем n решений. Оставшиеся функции: если упорядочить собственные значения энергии в порядке возрастания и собственные значения e линейного варианта задачи так же, то каждое e_i будет точной верхней гранью для соответствующего E_i. Чем $\uparrow n$, тем лучше.

Теория возмущения Релея-Шредингера для дискретного спектра в отсутствие вырождения.
Необходимо найти решения дифференциального уравнения Шредингера по известным решениям исходной другой задачи, слабо отличающейся от нашей.

Будем рассматривать стационарную задачу, невырожденную с дискретным спектром. Пусть надо найти решения для системы с $\hat{H}$, пусть известны решения для $\hat{H}_0$. $\hat{H}_0$ близко к $\hat{H}$. Систему с $\hat{H}$ считаем возмущённой, но по отношению к $\hat{H}_0$. Оператор возмущения: $\hat{V}=\hat{H}-\hat{H}_0$. Надо найти найти собственные функции y_i и собственные значения E_i для $\hat{H}$, если они известны для $\hat{H}_0$. Вводим оператор $\hat{H}_l=\hat{H}_0+l\hat{V}$, $l=0:\hat{H}_l=\hat{H}_0$; $l=1:\hat{H}_l=\hat{H}$ (семейство операторов)

Представим собственные значения и собственные функции $\hat{H}_l$ в виде рядов по степеням:
$E_i=E_i^{(0)}+lE_i^{(1)}+l^2E_i^{(2)}+..;j_i=j_i^{(0)}+l\,j_i^{(1)}+l^2j_i^{(2)}+...$ (ряды сходятся, l непрерывно и $\in[0;1]$)

Подставим в уравнение Шредингера: $\hat{H}_lj_i=E_ij_i$; $\left(\hat{H}_0+l\hat{V}\right)\left(j_i^{(0)}+l\,j_i^{(1)}+l^2j_i^{(2)}+...\right)=$

$=\left(E_i^{(0)}+lE_i^{(1)}+l^2E_i^{(2)}+...\right)\left(j_i^{(0)}+l\,j_i^{(1)}+l^2j_i^{(2)}+...\right)$; Получим: $\hat{H}_0j_i^{(0)}+\left[\hat{H}_0j_i^{(1)}+\hat{V}j_i^{(0)}\right]l+$

$+l^2\left[\hat{H}_0j_i^{(2)}+\hat{V}j_i^{(1)}\right]+...=E_i^{(0)}j_i^{(0)}+l\left[E_i^{(1)}j_i^{(0)}+E_i^{(0)}j_i^{(1)}\right]+l^2\left[E_i^{(2)}j_i^{(0)}+E_i^{(1)}j_i^{(1)}+E_i^{(0)}j_i^{(2)}\right]+...$

Итак получим систему:

1). $\hat{H}_0j_i^{(1)}+\hat{V}j_i^{(0)}=E_i^{(1)}j_i^{(0)}+E_i^{(0)}j_i^{(1)}$

2). $\hat{H}_0j_i^{(0)}=E_i^{(0)}j_i^{(0)}$ - это известно для невозмущённой задачи.

3). $\hat{H}_0j_i^{(2)}+\hat{V}j_i^{(1)}=E_i^{(2)}j_i^{(0)}+E_i^{(1)}j_i^{(1)}+E_i^{(0)}j_i^{(2)}$. Пусть все функции нормированы на единицу.

$(*)\quad \left(\hat{H}_0-E_i^0\right)j_i^{(1)}=\left(E_i^{(1)}-\hat{V}\right)j_i^{(0)}\quad |\cdot j_i^{(0)*}$, проинтегрируем по всему объёму.

$\left\langle j_i^{(0)}\middle|\hat{H}_0-E_i^0\middle|j_i^{(1)}\right\rangle=\left\langle\left(\hat{H}_0-E_i^0\right)j_i^{(0)}\middle|j_i^{(1)}\right\rangle=0$, тогда $\left\langle j_i^{(0)}\middle|E_i^{(1)}-\hat{H}_0\middle|j_i^{(0)}\right\rangle=0$

$E_i^{(1)}\left\langle j_i^{(0)}\middle|j_i^{(0)}\right\rangle=\left\langle j_i^{(0)}\middle|\hat{V}\middle|j_i^{(0)}\right\rangle$, откуда: $E_i^{(1)}=\left\langle j_i^{(0)}\middle|\hat{V}\middle|j_i^{(0)}\right\rangle$ при нормировке.

$E_i=E_i^{(0)}+E_i^{(1)}=E_i^{(0)}+\left\langle j_i^{(0)}\middle|\hat{V}\middle|j_i^{(0)}\right\rangle$ - энергия в первом порядке теории возмущений.

Найдём $j_i^{(1)}$. Разложим в ряд Фурье $j_i^{(1)} = \sum_{k=1}^{\infty} a_k j_k^{(0)}$, подставим в $(*)$:

$$\hat{H}_0 j_i^{(1)} = \sum_{k=1}^{\infty} a_k E_k^{(0)} j_k^{(0)}; \left(\hat{H}_0 - E_i^{(0)}\right) j_i^{(1)} = \sum_{k=1}^{\infty} a_k \left(E_k^{(0)} - E_i^{(0)}\right) j_k^{(0)} = \left(E_i^{(1)} - \hat{V}\right) j_i^{(0)} \quad \left| g\, j_m^{(0)*}\right., \text{ инт.:}$$

$$\left\langle j_m^{(0)} \left| E_i^{(1)} - \hat{V} \right| j_i^{(0)} \right\rangle = \sum_{k=1}^{\infty} a_k \left(E_k^{(0)} - E_i^{(0)}\right) \left\langle j_m^{(0)} \middle| j_k^{(0)} \right\rangle = \sum_{k=1}^{\infty} a_k \left(E_k^{(0)} - E_i^{(0)}\right) d_{mk}.$$ Если $m = k, d_{mk} = 1$.

$$E_i^{(1)} \left\langle j_m^{(0)} \middle| j_i^{(0)} \right\rangle - \left\langle j_m^{(0)} \left| \hat{V} \right| j_i^{(0)} \right\rangle = a_m \left(E_m^{(0)} - E_i^{(0)}\right);$$ т.е.: $E_i^{(1)} d_{mi} - V_{mi} = a_m \left(E_m^{(0)} - E_i^{(0)}\right)$.

Если $m = i, \quad E_m^{(0)} = E_i^{(0)}, E_i^{(1)} = V_{mm}, \quad 0 = 0$, что не имеет смысла. Если $m \neq i, \quad a_m = -\frac{V_{mi}}{E_m^{(0)} - E_i^{(0)}}$.

$$j_i^{(1)} = \sum_{m=1}^{\infty} -\frac{V_{mi}}{E_m^{(0)} - E_i^{(0)}} \cdot j_m^{0}.$$ Если $m = k \neq i, \quad |a_m| < 1, \quad то \quad |V_{mi}| < \left|E_i^0 - E_m^0\right|$.

Возмущения малы по сравнению с расстоянием между уровнями.
Определим поправку второго порядка. Рассмотрим (3):

$$\left[\hat{H}_0 - E_i^{(0)}\right] j_i^{(2)} = \left(E_i^{(1)} - \hat{V}\right) j_i^{(1)} + E_i^{(2)} j_i^{(0)}; \quad \left| g\, j_i^{(0)*}\right., \text{ инт.:}$$

$$\left\langle j_i^{(0)} \left| \hat{H}_0 - E_i^{(0)} \right| j_i^{(2)} \right\rangle = 0 = \left\langle j_i^{(0)} \left| E_i^{(1)} - \hat{V} \right| j_i^{(1)} \right\rangle + E_i^{(2)}; \; E_i^{(2)} + E_i^{(1)} \left\langle j_i^{(0)} \middle| j_i^{(1)} \right\rangle - \left\langle j_i^{(0)} \left| \hat{V} \right| j_i^{(1)} \right\rangle = 0;$$

Подставив значение $j_i^{(1)}$, получим: $E_i^{(2)} = \left\langle j_i^{(0)} \left| \hat{V} \right| \sum \frac{V_{ki}}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}} j_k^{(0)} \right\rangle = \sum_{k,i=1}^{\infty} \frac{V_{ki} \cdot V_{ik}}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}}$. Если собственные значения V вещественны, то $E_i^{(2)} = \sum_{k,i=1}^{\infty} \frac{|V|^2}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}}; \quad V \in ¡$. $E_i^{(2)} < 0$, всегда.

Это мы рассмотрели поправку второго порядка в теории возмущений к энергии.

Теория возмущений Релея-Шредингера для состояния вырожденного уравнения.

Необходимо найти решение дифференциального уравнения Шредингера по известным решениям другой задачи, слабо отличающейся от нашей. Пусть система стационарна с вырожденными собственными значениями $\hat{H}$ с дискретным спектром. Пусть известно решение для $\hat{H}_0$;
Систему с $\hat{H}$ считаем возмущённой по отношению к $\hat{H}_0$. Эрмитовый оператор возмущения: $\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}_0$. Надо найти найти собственные функции y_i и собственные значения E_i для $\hat{H}$, если они известны для $\hat{H}_0$. Вводим семейство операторов

$$\hat{H}_l = \hat{H}_0 + l\hat{V}, \; l = 0: \hat{H}_l = \hat{H}_0; \; l = 1: \hat{H}_l = \hat{H}$$

Пусть $E_i^{(0)}$ соответствует несколько $j_{ia}^{(0)}$, $a \in ¥$, n – кратное вырождение.

Представим собственные значения и собственные функции $\hat{H}_l$ в виде рядов по степеням n:

$$E_i = E_i^{(0)} + l E_i^{(1)} + l^2 E_i^{(2)} + ..; j_i = \sum_{a=1}^{n} a_a j_{ia}^{(0)} + l j_i^{(1)} + l^2 j_i^{(2)} + ...$$

Пусть $l \to 0$, тогда система из возмущённого состояния может перейти в невозмущённое, но неизвестно, в какое именно, т.к. возможно множество линейных комбинаций. Следовательно, необходимо искать a_a .

$$\left(\hat{H}_0 + l\hat{V}\right)\left(\sum_{a=1}^{n} a_a j_{ia}^{(0)} + l j_i^{(1)} + l^2 j_i^{(2)} + ...\right) = \left(E_i^{(0)} + l E_i^{(1)} + l^2 E_i^{(2)} + ...\right)\left(\sum_{a=1}^{n} a_a j_{ia}^{(0)} + l j_i^{(1)} + l^2 j_i^{(2)} + ...\right)$$

Получим: $\hat{H}_0 \sum_{a=1}^{n} a_a j_{ia}^{(0)} + l \left[\hat{H}_0 j_i^{(1)} + \hat{V} \sum_{a=1}^{n} a_a j_{ia}^{(0)}\right] + l^2 \left[\hat{H}_0 j_i^{(2)} + \hat{V} j_i^{(1)}\right] + ... =$

$$= E_i^{(0)}\sum_{\alpha=1}^{n} a_\alpha \varphi_{i\alpha}^{(0)} + \lambda\left[E_i^{(1)}\sum_{\alpha=1}^{n} a_\alpha \varphi_{i\alpha}^{(0)} + E_i^{(0)}\varphi_i^{(1)}\right] + \lambda^2\left[E_i^{(2)}\sum_{\alpha=1}^{n} a_\alpha \varphi_{i\alpha}^{(0)} + E_i^{(1)}\varphi_i^{(1)} + E_i^{(0)}\varphi_i^{(2)}\right] + \ldots$$

Если ряды сходятся, λ непрерывно и $\in [0;1]$, получим систему:

1). $\left(\hat H_0 - E_i^{(0)}\right)\sum_{\alpha=1}^{n} a_\alpha \varphi_{i\alpha}^{(0)} = 0$

2). $\hat H_0\varphi_i^{(1)} + \hat V\sum_{\alpha=1}^{n} a_\alpha \varphi_{i\alpha}^{(0)} = E_i^{(1)}\sum_{\alpha=1}^{n} a_\alpha \varphi_{i\alpha}^{(0)} + E_i^{(0)}\varphi_i^{(1)} \quad \Big|\cdot\varphi_{i,\beta}^{(0)*}, \beta\in[1,\alpha]$ (последовательно для всех β)

$\left(\hat H_0 - E_i^{0}\right)\varphi_i^{(1)} = \left(E_i^{(1)} - \hat V\right)\sum_{\alpha=1}^{n} a_\alpha \varphi_{i\alpha}^{(0)}$, $\left\langle \varphi_{i,\beta}^{(0)} \middle| \hat H_0 - E_i^{0} \middle| \varphi_i^{(1)} \right\rangle = 0$, тогда $\left\langle \varphi_{i,\beta}^{(0)} \middle| \left(E_i^{(1)} - \hat V\right) \middle| \sum_{\alpha=1}^{n} a_\alpha \varphi_{i\alpha}^{(0)} \right\rangle = 0$

- при нормировке на единицу. Просуммировав, получим:

$\sum_{\alpha=1}^{n} a_\alpha\left(E_i\delta_{\beta\alpha} - V_{i\beta,i\alpha}\right) = 0$, получили систему линейных однородных уравнений относительно a_α .

Для существования нетривиальных решений необходимо, чтобы: $\det\left(V_{i\beta,i\alpha} - E_i\delta_{\beta\alpha}\right) = 0$. Пусть

есть матрица (при фикс. i): $\begin{vmatrix} V_{1,1} - E^{(1)} & V_{12} & \cdots & V_{1n} \\ \vdots & V_{2,2} - E^{(1)} & \vdots & \vdots \\ V_{n,1} & \cdots & \cdots & V_{n,n} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0$ (вековое уравнение).

Полином i-й степени относительно $E_i^{(1)}$ обращается в ноль. Все корни $E_{i,s}, s\in\mathbb{N}$, могут совпадать. Каждому $E_{i,s}$ будет соответствовать набор координат α_{si} , поэтому их можно записать в виде вектор-столбца $\alpha_s = \left(\alpha_{s1}, \alpha_{s2}, \ldots, \alpha_{sn}\right)^T$. α соответствует невозмущённое задаче. При наличии вырождения у невозмущённой задачи введение возмущения снимает вырождение в первом порядке по энергии.

$\sum_{\alpha=1}^{n} a_{s\alpha}\varphi_{i\alpha}^{(0)} = \psi_{is}^{0}$ - от них ведётся построение всех поправок более высокого порядка. Для невырожденного состояния $\psi_i^{(1)} = \sum_m \frac{V_{mi}}{E_i - E_m}\cdot\varphi_m^{(0)}$. В случае вырождения $V_{m,is} = \left\langle \varphi_m^{(0)} \middle| V \middle| \psi_{is}^{(0)} \right\rangle$.

Найдём $E_{ks}^{(2)}$: $\lambda^2\left(\hat H_0 - E_i^{0}\right)\varphi_i^{(2)} = \left(E_{is}^{(1)} - \hat V\right)\varphi_i^{(1)} + E_{is}^{(2)}\sum_{\alpha=1}^{n} a_{s\alpha}\varphi_{i\alpha}^{(0)} \quad \Big|\cdot\psi_{is}^{(0)*}$, интегрируя по V получим:

$$0 = E_{is}^{(2)} + \left\langle \psi_{is} \middle| E_{is}^{(1)} - \hat V \middle| \varphi_i^{(1)} \right\rangle;\ E_{is}^{(2)} = \left\langle \psi_{is} \middle| \hat V - E_{is}^{(1)} \middle| \varphi_i^{(1)} \right\rangle = \left\langle \psi_{is} \middle| \hat V - E_{is}^{(1)} \middle| \varphi_i^{(1)} \right\rangle = \sum_{m\neq k}\frac{V_{is,m}V_{m,is}}{E_i^{(0)} - E_m^{(0)}} < 0$$

($\varphi_i^{(1)}$ ортогонально к ψ_{is}).

Временная теория возмущений.

Если возмущение явно зависит от времени, то рассмотрим временное уравнение Шредингера:

$$i\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t)=\left[\hat{H}_0+V(x,t)\right]\psi(x,t)\quad(\hbar=1)\quad(*).$$

В данном случае ψ будет зависеть не только от времени, но и от x, поэтому не вводим других пространственных переменных.

Пусть оператор $\hat{H}_0$ отвечает начальному состоянию и явно от времени не зависит: $\hat{H}_0=\hat{H}_0(x)$; тогда до t_0 возмущение отсутствовало. Частными решениями $(*)$ будут функции $\psi_k^{(0)}(x,t)=\psi_k^{(0)}(x)e^{-E_k^{(0)}it}$, общие решения: $\psi^{(0)}=\sum_k a_k\psi_k^{(0)}(x,t)$. Пусть в каждый момент времени $\psi_k^{(0)}$ образует полный набор, т.е. каждое решение можно представить в виде ряда Фурье:

$$\psi(x,t)=\sum_k C_k(t)\psi_k^0=\sum_k C_k(t)\varphi_k^0(x)e^{-E_k^{(0)}it};\quad \hat{H}_0\varphi_k^{(0)}=E_k^{(0)}\varphi_k^{(0)}.$$ Подставим в $(*)$:

$$i\left[\sum_k \dot{C}_k\varphi_k^0(x)e^{-E_k^{(0)}it}+\sum_k C_k(t)\varphi_k^0(x)e^{-E_k^{(0)}it}\cdot\left(-iE_k^{(0)}\right)\right]=\sum_k C_k(t)\varphi_k^0(x)E_k^{(0)}e^{-E_k^{(0)}it}+V\sum_k C_k(t)\varphi_k^0(x)e^{-E_k^{(0)}it}$$

$$i\sum_k \dot{C}_k\varphi_k^0(x)e^{-E_k^{(0)}it}=V(x,t)\sum_k C_k(t)\varphi_k^0(x)e^{-E_k^{(0)}it}\quad\Big|\cdot\varphi_m^{(0)*}$$ и интегрируем по всем x:

$$i\dot{C}_m e^{-E_m^{(0)}it}=\sum_k C_k(t)e^{-E_k^{(0)}it}\left\langle\varphi_m^{(0)}\middle|\hat{V}(x,t)\middle|\varphi_k^{(0)}\right\rangle.$$ Функции ортогональны и при m=k: $\delta_{mk}=1$.

Тогда получим: $\frac{d}{dt}C_m(t)=-i\sum_k C_k(t)e^{-i\left(E_k^{(0)}-E_m^{(0)}\right)t}\left\langle\varphi_m^{(0)}\middle|\hat{V}(x,t)\middle|\varphi_k^{(0)}\right\rangle$,

где $\left\langle\varphi_m^{(0)}\middle|\hat{V}(x,t)\middle|\varphi_k^{(0)}\right\rangle=V_{mk}^*(t)$ - число; $-\left(E_k^{(0)}-E_m^{(0)}\right)=\omega_{mk}$: $V_{mk}(t,\omega)=V_{mk}e^{i\omega t}$

$$\frac{d}{dt}C_m(t)=-i\sum_k C_k(t)V_{mk}(t,\omega),\ m=1,2,...$$

Пусть $C_k(t)$ мало зависит от времени, тогда можно $C_k(t)$ считать постоянными, тогда:

$C_m(t)=-i\sum_k C_k(t_0)\int_{t_0}^{t}V_{mk}(t',\omega)dt'+\xi_m$; при $t=t_0$: $C_m(t)=C_m(t_0)-i\sum_k C_k(t_0)\int_{t_0}^{t}V_{mk}(t',\omega)dt'$ - это выражение называется первым борновским приближением.

Умножим на $\varphi_m^0 e^{-E_m^{(0)}it}$ и просуммируем по всем m:

$\psi(x,t)=\psi^{(0)}(x,t)-i\sum_m\psi_m^{(0)}(x,t)\int_{t_0}^{t'}\left\langle\psi_m^{(0)}\middle|V(x,t)\middle|\psi^{(0)}\right\rangle dt$ - волновая функция в момент времени t.

Заряженная частица в однородном электрическом и магнитном полях. Дипольные электрический и магнитный моменты системы частиц.

Мы знаем, что если поле кулоновское, то при n>1 появляется вырождение, кратное n^2. При снятии кулоновости поля оно может сниматься частично или полностью. Будем полагать, что изменение кулоновского поля осуществляется за счёт электромагнитных полей.

Электромагнитное поле характеризуется: $\vec{E};\vec{H};\vec{D}=\varepsilon\varepsilon_0\vec{E};\vec{B}=\mu\mu_0\vec{H}$. Эти вектора имеют 6 компонентов. Многие зависимы, но не все. Поэтому можно перейти к системе, в которой учитывается 3 компоненты так называемого векторного потенциала $\vec{A}$ и скалярный потенциал φ.

$\vec{E}=-\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{A}}{\partial t}-grad\,\varphi$, $\vec{B}=rot\vec{A}$. Частица с зарядом при движении в электромагнитном поле находится под действием силы Лоренца: $\vec{F}=q\left(\vec{E}+\frac{1}{c}\vec{v}\times\vec{B}\right)$, где $\vec{v}$ - ск. движения частицы.

Мы знаем, что обобщённый импульм: $\vec{P}_i=\frac{\partial L}{\partial\dot{\vec{r}}}=\vec{p}_i+\frac{q_i}{c}\vec{A}\Rightarrow\vec{p}_i=\vec{P}-\frac{q_i}{c}\vec{A}$.

$\hat{H}=\sum_i\frac{1}{2m_i}\left(\hat{\vec{p}}_i-\frac{q_i}{c}\vec{A}(\vec{r}_i)\right)^2+V$ - в присутствии поля; V - слагаемое, зависящее от скалярного потенциала, который может быть выбран равный нулю. По-другому это выражение: $\hat{p}_x=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$

$\hat{H}=\sum_i\left(\frac{1}{2m_i}\left[-i\hbar\nabla_i-\frac{q_i}{c}\vec{A}(\vec{r}_i)\right]^2+q_i\varphi(\vec{r}_i)\right)+U$, где U - потенциал взаимодействия частиц между собой, если у нас присутствует i частиц. Для первой частицы:

$$\hat{H}=\frac{1}{2m}\left(\hat{p}^2-\frac{q}{c}\left(\hat{p}\vec{A}+\vec{A}\hat{p}\right)+\frac{q^2}{c^2}\vec{A}^2\right)+q\varphi=-\frac{1}{2m}\left(\hbar^2\Delta-\frac{q}{c}i\hbar\left(\nabla\vec{A}+\vec{A}\nabla\right)-+\frac{q^2}{c^2}\vec{A}^2\right)+q\varphi$$, где:

$$\left(\nabla\vec{A}+\vec{A}\nabla\right)f(\vec{r})=\frac{\partial}{\partial x}(A_xf)+\frac{\partial}{\partial y}(A_yf)+\frac{\partial}{\partial z}(A_zf)+A_x\frac{\partial f}{\partial x}+A_y\frac{\partial f}{\partial y}+A_z\frac{\partial f}{\partial z}=2\vec{A}\cdot\nabla f+div\vec{A}\cdot f\Rightarrow$$

$$\Rightarrow\hat{H}=-\frac{1}{2m}\left(\hbar^2\Delta-\frac{2q}{c}i\hbar\vec{A}\cdot\nabla\right)+\frac{q}{2mc}div\vec{A}+\frac{q^2}{2mc^2}\vec{A}^2+q\varphi.$$

Рассмотрим однородное постоянное электрическое поле. Тогда $\vec{E}=\vec{E}_0,\vec{B}=0\Rightarrow rot\vec{A}=0\Rightarrow$ $\Rightarrow\vec{A}=grad f(\vec{r})$. Можно сказать, что $\vec{A}=0$, тогда $\vec{E}_0=-grad\,\varphi;\varphi=-\vec{E}_0\vec{r}$

$\hat{H}=-\frac{1}{2m}\Delta-q\vec{E}_0\vec{r}+\hat{U}(\vec{r})$, где $\hat{U}(\vec{r})$ - потенциал взаимодействия с другими полями. Для атома водорода, направление E_0 принято за O_z: $\hat{H}=-\frac{1}{2}\Delta+\vec{E}_{0z}z-\frac{1}{r}$

Рассмотрим однородное постоянное магнитное поле. Тогда $\vec{E}=0,\frac{\partial\vec{A}}{\partial t}=-c\,grad\,\varphi$. Поле постоянное, то $\vec{A}=const$, $grad\,\varphi=0$, т.е. $\varphi=const$; пусть $\varphi=0$, тогда: $\vec{A}=\frac{1}{2}\vec{B}_0\times\vec{r}$;

$$\hat{H}=-\frac{1}{2m}\Delta-\frac{q}{2mc}\left(\vec{B}_0\times\vec{r}\right)\hat{\vec{p}}+\frac{q}{4mc}div\left(\vec{B}_0\times\vec{r}\right)+\frac{q^2\left(\vec{B}_0\times\vec{r}\right)^2}{8mc^2}+U(\vec{r})$$, где $div\left(\vec{B}_0\times\vec{r}\right)=0$.

$\left(\vec{B}_0\times\vec{r}\right)\vec{p}=\vec{B}_0\left(\vec{r}\times\vec{p}\right)=\left(\vec{r}\times\vec{p}\right)\vec{B}_0=\vec{L}\vec{B}_0$, следовательно, получим:

$\hat{H}=-\frac{1}{2m}\Delta-\frac{q}{2mc}\vec{L}\vec{B}_0+\frac{q^2\left(\vec{B}_0\times\vec{r}\right)^2}{8mc^2}+U\left(\vec{r}\right)$. Если поле слабое, то $\left(\vec{B}_0\times\vec{r}\right)^2\to 0$.

Пусть $\vec{B}_0$ это O_z, получим выражение, не зависящее от поля: $\hat{H}=\left(-\frac{1}{2m}\Delta+U\left(\vec{r}\right)\right)-\frac{q}{2mc}L_zB_{0z}$.

Пусть $\hat{H}_0=-\frac{1}{2m}\Delta+U\left(\vec{r}\right)$, $\hat{H}_0$ коммутирует с $\hat{L}^2$ и $\hat{L}_z$ $\Rightarrow$ собственные функции для $\hat{H}_0$ совпадают с собственными функциями для $\hat{L}^2$ и $\hat{L}_z$ с собственными значениями $l\left(l+1\right)$ и m, соответственно. Если добавить член, зависящий от L_zB_{0z} не изменяя собственные функции, они останутся собственными и для $\hat{H}$, но собственные значения $\hat{H}_0$ при переходе к $\hat{H}$ изменятся: в слечае дискретного спектра в атоме водорода: $E_n=-\frac{1}{2n^2}$

$E_{n,m}=-\frac{1}{2n^2}-\frac{q}{2mc}B_{0z}$. Такое расщепление вырожденных уровней в магнитном поле называется эффектом Зимана.

Дипольный электрический момент.

$\hat{H}=-\frac{1}{2m}\Delta-q\vec{E}_0\vec{r}+U\left(\vec{r}\right)$ для одной частицы в электрическом поле.

$\hat{H}=-\frac{1}{2m}\Delta-\vec{E}_0\sum_i q_i\vec{r}_i+U\left(\vec{r}\right)=-\frac{1}{2m}\Delta-\vec{E}_0\vec{d}+U\left(\vec{r}\right)$, где $\vec{d}$ - электрический дипольный момент. Поправка в $\hat{H}$ будет определяться проекцией $\vec{d}$ на направление $\vec{E}_0$.

Магнитный момент.

В уравнении $\hat{H}=-\frac{1}{2m}\Delta-\frac{q}{2mc}\vec{L}\vec{B}_0+\frac{q^2\left(\vec{B}_0\times\vec{r}\right)^2}{8mc^2}+U\left(\vec{r}\right)$: $\frac{q}{2mc}\vec{L}=m$ - магнитный момент. Для системы частиц: $\sum_i\frac{q_i}{2m_ic}\vec{L}_i=m$

Эффект Штарка: изменение положения энергетического уровня в постоянном электрическом поле, т.е. расщепление вырожденного уровня.

Спин. Операторы спина и коммутационные соотношения для них. Сложение спинов. Перестановка симметричных волновых функций систем многих частиц.

Проводились опыты с атомом Ag по пропусканию их через постоянное магнитное поле. Заметили, что пучок расщеплялся на 2 компоненты (у Ag на s-подуровне находится один электрон, уровень невырожденный). Тогда пришли к выводу, что у атома кроме углового момента есть собственный магнитный момент. Этот дополнительный момент назвали спином S. Общий момент: $\left(\hat{L}+q\hat{S}\right)$, для разных частиц q разное. По свойствам этот оператор такой же, что и $\hat{L}$. Если $a,b,g - x,y,z$, то: $\left[\hat{S}_a,\hat{S}_b\right]=ih\hat{S}_g$, $\left[\hat{S}_a,\hat{S}^2\right]=0$. Кроме того, $\left[\hat{L}_a,\hat{S}_b\right]=0$. Собственные значения оператора $\hat{S}^2$ - $S\left(S+1\right)$, а собственные значения для $\hat{S}_a$ изменяются от $-S,-S+1,...,S$.

Особенностью электрона является то, что $\hat{S}$ имеет два значения - $\pm 1/2$.

Матричное представление операторов $\hat{S}$.

Пусть $\hat{S}_z j=1/2\,j;\hat{S}_z c=1/2\,c$, где j и c - собственные функции для $\hat{S}_z$, базисные функции, на которые натягивается 2D-пространство. $y=c_1 j+c_2 c$, где y - любая собственная функция $\hat{S}_z$ ($\hat{S}_z$ - эрмитов, j и c - ортогональны). Опишем $\hat{S}_z$ в виде матрицы:

$\begin{pmatrix} a\,b \\ c\,d \end{pmatrix}\begin{pmatrix} l \\ m \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} al+bm \\ cl+dm \end{pmatrix}$; т.к. j и c - собств. функции для $\hat{S}_z$, $\begin{pmatrix} a\,b \\ c\,d \end{pmatrix}\begin{pmatrix} j \\ 0 \end{pmatrix}=\frac{1}{2}\begin{pmatrix} j \\ 0 \end{pmatrix}$; $\begin{pmatrix} a j \\ c j \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} \frac{1}{2}j \\ 0 \end{pmatrix}$;

$a=\frac{1}{2};c=0;$ $\begin{pmatrix} a\,b \\ c\,d \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ c \end{pmatrix}=-\frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 \\ c \end{pmatrix}$; $\begin{pmatrix} a\cdot 0+bc \\ dc \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} 0 \\ -\frac{1}{2}c \end{pmatrix}$; $\qquad b=0;d=-\frac{1}{2}$

$\hat{S}_z=\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}=\frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$; $\begin{pmatrix} 0 \\ c \end{pmatrix}=c\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}=bc$; $\begin{pmatrix} j \\ 0 \end{pmatrix}=j\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}=aj$; bc и aj - с.ф. $\hat{S}_z$ с с.з. $-\frac{1}{2}$ и $\frac{1}{2}$.

Найдём $\hat{S}_x,\hat{S}_y$:

$\begin{cases} \hat{S}_z\hat{S}_x-\hat{S}_x\hat{S}_z=i\hat{S}_y \\ \hat{S}_y\hat{S}_z-\hat{S}_z\hat{S}_y=i\hat{S}_x \end{cases}$; $\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}-\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} 0 & b \\ -c & 0 \end{pmatrix}=i\hat{S}_y;\hat{S}_y=i\begin{pmatrix} 0 & -b \\ c & 0 \end{pmatrix}$

$i\hat{S}_x=i\begin{pmatrix} 0 & -b \\ c & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}-i\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & -b \\ c & 0 \end{pmatrix}=i\begin{pmatrix} 0 & b \\ c & 0 \end{pmatrix};\hat{S}_x=\begin{pmatrix} 0 & b \\ c & 0 \end{pmatrix}$; $\hat{S}_x\hat{S}_y-\hat{S}_y\hat{S}_x=i\hat{S}_z$:

$i\begin{pmatrix} 0 & b \\ c & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & -b \\ c & 0 \end{pmatrix}-i\begin{pmatrix} 0 & -b \\ c & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & b \\ c & 0 \end{pmatrix}=i\begin{pmatrix} 2bc & 0 \\ 0 & -2bc \end{pmatrix}=i\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}\Rightarrow bc=\frac{1}{4}$.

$\hat{S}_x,\hat{S}_y,\hat{S}_z$ - эрмитовы, $S^2=\hat{S}_x^2+\hat{S}_y^2+\hat{S}_z^2=\left(S+1\right)S$; $\hat{S}_x=\left(S_x^T\right)^*$: $\begin{pmatrix} 0 & b \\ c & 0 \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} 0 & c^* \\ b^* & 0 \end{pmatrix}$;

т.е. $b=c^*;c=b^*$; $b=c=\pm 1/2$. Итого: $S_x=\frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix};S_y=\frac{i}{2}\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix};S_z=\frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$

Матрицы Паули: $\Pi_x=\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix};\Pi_y=\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix};\Pi_z=\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$.

Сложение спинов.

$\hat{S}=\sum_i \hat{S}_i$, каждый $\hat{S}_i$ действует на i-ую частицу. Пусть есть два электрона, 1 и 2. Для них получим спиновые функции: $j_1=a(1)a(2);j_2=a(2)b(1);j_3=a(1)b(2);j_1=b(1)b(2)$.

$\hat{S}_z = \hat{S}_{z_1} + \hat{S}_{z_2}$; $\hat{S}_z j_1 = \left(\hat{S}_{z_1} + \hat{S}_{z_2}\right)\left(a(1)a(2)\right) = a(2)\hat{S}_{z_1}a(1) + a(1)\hat{S}_{z_2}a(2) =$

$= \frac{1}{2}a(1)a(2) + \frac{1}{2}a(1)a(2) = 1 \cdot j_1$. Аналогично: $\hat{S}_z j_2 = 0 \cdot j_2; \hat{S}_z j_3 = 0 \cdot j_3; \hat{S}_z j_4 = -1 \cdot j_4$.

$\hat{S}^2 = \left(\hat{S}_1 + \hat{S}_2\right)^2 = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\hat{S}_1\hat{S}_2$, где $\hat{S}_1\hat{S}_2$ - коммутируют, т.к. относятся к разным частицам.

$\hat{S}^2 j_1 = 2j_1$; $S(S+1) = 1(1+1)$; $S = 1$; $\hat{S}^2 (j_2 + j_3) =$

$= a(2)\hat{S}_1^2 b(1) + b(1)\hat{S}_2^2 a(2) + 2\hat{S}_1\hat{S}_2 a(2)b(1) + b(2)\hat{S}_1^2 a(1) + a(1)\hat{S}_2^2 b(2) + 2\hat{S}_1\hat{S}_2 a(1)b(2) =$

$= 1(1+1)(j_2 + j_3)$; $S = 1$; $\hat{S}^2 (j_3 - j_2) = 0(0+1)(j_3 - j_2)$; $S = 0$. $\hat{S}^2 j_4 = 1(1+1)j_4$; $S = 1$.

$j_1, j_4, j_2 + j_3, j_3 - j_2$ - собственные функции для $\hat{S}^2$ с собственными значениями $S = 1$ и $S = 0$.
Число, указывающее количество разложений спиновых функций с одинаковым спином и равное $2S+1$, называется мультиплетностью. $j_1, j_4, (j_2 + j_3)$ - компоненты триплета; $(j_3 - j_2)$ - синглет; $a(1)$ и $b(1)$ - компоненты дуплета.

Если собственные значения S равны целому числу, то волновая функция симметрична, если нет $(j_3 - j_2)$, то ассиметричность волновой функции возникает относительно перестановки индексов.
Принцип Паули: две частицы не могут находиться в одном квантовом состоянии одновременно.

Практические объекты исследований включают тождественные частицы (одинаковая масса, заряд, спин и т.д.). По идее при перестановке индексов этих частиц Гамильтониан не должен изменяться, иначе частицы имели бы свойства различаться по потенциалам.
Постулат: волновые функции остаются без изменений, если тождественные частицы имеют целый спин S (бозоны), и волновые функции меняют знак при перестановке частиц с полуцелым спином S (фермионы). Пример: N_2H_4. 18 ē (S=1/2), 4p (S=1/2): антисимметричны – меняет знак; 2 ат N (S=1 для ^{14}N, S=1/2 для ^{15}N) : полносимментричны – не меняет знак.
Общие принципы.
1). Дискретность энергетических уровней атома.
2). Принцип Паули (ē атома различаются хотя бы дним квантовым числом).
3). Принцип минимума энергии. Правило Хунда. Размещение ē в наиболее устойчивом состоянии атома в пределах электронной оболочки происходит так, чтобы суммарный спин был максимален.
Примеры: для атома каждого элемента может быть найдена последовательность чисел $T_1, T_2, T_3, \ldots$ - спектральных термов, таких, что частота для каждой спектральной линии выражается в виде разницы двух термов. Для атома водорода: $T_n = R/n^2$, $n \in ¢$, R – постоянная Ридберга.