1) Механика, которой подчиняются атомные явления наз. квантовая или волновая механика.
Обозначим: q – совокупность координат квантовой системы, dq – произведение дифференциалов этих координат (его называют элементом объема конфигурационного пространства системы); для одной частицы dq совпадает с элементом объема dV обычного пространства.
Основу математического аппарата кв. мех-ки составляет утверждение, что состояние системы может быть описано определенной функцией координат $\Psi(q)$, причем квадрат модуля этой функции определяет распределение вероятностей значений координат: $|\Psi|^2 dq$ есть вероятность того, что произведенное над системой измерение обнаружит значения координат в элементе dq конфигурационного пространства.
Функция Ψ наз. волновой функцией системы.
Знание волновой функции позволяет вычислить вероятности различных результатов. При этом все эти вероятности определяются выражениями, билинейными по Ψ и Ψ^* (ком и ком комплексно-сопряженное). Общий вид такого выражения:

$$\iint \Psi(q)\Psi^*(q')\varphi(q,q')\,dq\,dq',$$

где функ. $\varphi(q,q')$ зависит от рода и результата измерения, а интегрирование производится по всему конфигурационному пространству. Сама вероятность $\Psi\Psi^*$ различных значений координат тоже яв-ся выражением такого типа.
Сумма вероятностей всех возможных значений координат системы должна быть равной единице. Поэтому нужно, чтобы результат интегрирования $|\Psi|^2$ по всему конфигурационному пространству был равен единице:

$$\int |\Psi|^2 dq = 1$$

Это равенство наз. условие нормировки волновых функ.

УтвI: Пусть в состоянии с волн. функ. $\Psi_1(q)$ некоторое измерение приводит с достоверностью к определенному результату — результату ①, а в состоянии $\psi_2(q)$ — к резул. ②. Тогда принимается, что всякая линейная комбинация ψ_1 и ψ_2, т.е. всякая функ. вида $c_1\psi_1 + c_2\psi_2$ (c_1, c_2 — постоянные), описывает состояние, в к-ром то же измерение дает либо результат ①, либо результат ②.

Утв. II: если известна зависимость состояний от времени, к-рая для одного случая дается функцией $\psi_1(q,t)$, а для другого — $\psi_2(q,t)$, то любая их линейная комбинация тоже дает возможную зависимость состояния от времени.

Эти утв. сос-ют содержание принципа суперпозиции состояний — основного полож. принципа кв. мех-ки.

Из него следует, что все ур-я, к-рым удовлетворяют волновые функции, должны быть линейными по ψ.

Рассм. сис-му, состоящую из двух частей, и предположим, что состояние этой системы задано так, чтобы каждая из частей описана полным образом. Тогда можно утверждать, что вероятности коорд. q_1 первой части независимы от вероятности коорд. q_2 второй части, и поэтому распределение вероятностей для системы в целом должно быть равно произведению вероятностей для её частей. Это значит, что волновая функ. $\psi_{12}(q_1, q_2)$ системы может быть представлена в виде произведения волн. функ. $\psi_1(q_1)$ и $\psi_2(q_2)$ её частей:

$$\psi_{12}(q_1, q_2) = \psi(q_1)\,\psi_2(q_2)$$

если обе части не взаимодействуют друг с другом, то такое соотношение между волн. функ. системы и её частей сохранится и в будущие моменты времени:

$$\psi_{12}(q_1, q_2, t) = \psi_1(q_1, t)\cdot\psi_2(q_2, t)$$

Постулаты:

① если есть N микрочастиц, тогда состояние системы описывается волновой функ. $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N, t)$, где $\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N$ – радиус-вектор частиц. В общ. случае это комплексная функ. если $d\tau = \prod d\vec{r}_N = dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N$ – элемент объема в пространстве переменных N частиц то $dw = |\Psi(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_N, t)|^2 d\tau$ – величина, пропорциональная вероятности в момент времени t 1-ю частицу вблизи т. с радиус-вектором $\vec{r}_1$, в объеме $d\vec{r}_1 = dx_1 dy_1 dz_1$, 2-ю частицу вблизи т. $\vec{r}_2$, в объеме $d\vec{r}_2 = dx_2 dy_2 dz_2$ и т.д.

Плотность вероятности пропорц. функ. $|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi$, т.е.

$$\rho(\tau) = \frac{dw(\tau)}{d\tau} = |\Psi|^2$$

② Каждая наблюд. физ. величина (коорд, имп, момент имп) представляется лин. оператором A, ее сред. знач $\langle a \rangle$ в кв. состоянии, опред. волн. функ. Ψ задается интегралом вида

$$\langle a \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* A \Psi \, d\tau$$

$$\hat{x} \Phi = x \Phi, \quad \hat{p}_x \Phi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Phi \text{ и др.}$$

③ Изм. функ. состояния Ψ во времени опред. ур. Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi,$$ $\hat{H}$ – оператор Гамильтона

② Рассм. некоторую физ. величину f, характеризующую состояние кв. системы. Значения, к-рые может прини-мать данная физ величина, наз. в кв. мех. её собствен-ными значениями, а об их совокупности говорят ка-к о спектре собств. знач. данной величины. В кв. мех. сущ физ. величины собственные знач., к-рых заполняют неп-рерывный ряд — непрерывный спектр собств. знач. Также сущ. величины собств. знач. к-рых образуют некоторый дискретный набор — дискретный спектр.

Рассм. величину f обладающую дискретным спект-ром, собств. знач. величины f обозначим f_n (где $n = 0, 1, 2$ …). Обозначим волн. функ. системы в состоянии, в к-ром величина f имеет значение f_n, посредством Ψ_n. Волн. функ. Ψ_n называют собственными функциями дан-ной физ. величины f. Каждая из этих функ. предполага-ется нормированной, так что

$$\int |\Psi_n|^2 dq = 1$$

Если система наход. в нек-ром произвольном состоя-нии с волн. функ. Ψ, то произведенное над ним изме-рение величины f даст в результате одно из собст. знач. f_n. В соотв. с принципом суперпозиции, волн. функ. Ψ должна представлять собой линейную комби-нацию тех из собств. функ. Ψ_n, к-рые соотв. знач. f_n, могущих быть обнаруженными с отличной от нуля вероятностью при измерении, произведенном над системой, наход. в рассм. состоянии. В общ. слу-чае произвольного состояния функ. Ψ может быть представленна в виде ряда

$$\Psi = \sum_n a_n \Psi_n,$$ где суммирование произво-дится по всем n, $a_n = const$

Всякая волн. функ. может быть разложена по собст. функ. любой физ. величины. О системе функ. по к-рым можно произвести такое разложение, наз. пол-ной системой функций.

На векторном пространстве можно опред. лин. преобразова-ния — линейн. операторы, переводящие векторы из этого пространства векторы в общ. случае другого пространства

$\vec{y} = \hat{A}\vec{x}$

они удовл. требованиям: 1) $\hat{A}(a\vec{x}) = a\hat{A}\vec{x}$ (а любым числом

2) $\hat{A}(\vec{x}+\vec{y}) = \hat{A}\vec{x} + \hat{A}\vec{y}$ (x и y некоторые функции

Эти св-ва можно записать: $\hat{A}(c_1\vec{x} + c_2\vec{y}) = c_1\hat{A}\vec{x} + c_2\hat{A}\vec{y}$

Пусть сущ. две функ. φ и ψ. Тогда $\hat{H}$, линеен, т.к. ур-е Шредингера тоже носит линейный характер, то можно вводить нормировку волн. функ. (умножив на α). Если φ и ψ два реш-я временного ур-я Шр., то каждая линейная комбинация $\Psi = c_1\varphi + c_2\psi$ тоже будет решением этого ур-я.

Сред. знач. $\langle a \rangle = \int \psi^* A\psi \, d\tau$ (интегрирование по всей области изменение пространственных переменных) должно быть вещественным: $\langle a \rangle^* = \int \psi (A\psi)^* d\tau = \langle A\psi | \psi \rangle = \langle a \rangle$

Используемые в кв. мех. операторы, значения средних которых вещественны, наз. <u>эрмитовыми</u> или самосопряженными.

Эрмитовость оператора можно определить по-другому

$\langle \psi | A | \varphi \rangle = \langle \psi | A\varphi \rangle = \langle A\psi | \varphi \rangle = \langle \varphi | A | \psi \rangle^*$ если это условие выполняется, то лин. оператор <u>A эрмитов.</u>

Заметим, что если сущ. два эрмитовых оператора, то не обязательно сущ. их произвед., к-рое будет считаться эрмитовым оператором.

Для двух лин. операторов $\hat{A}$ и $\hat{B}$ коммутатором наз. оператор $\hat{C}$, к-й опред. $\hat{C} = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$.

- если $\hat{C} = 0$, то оператор $\hat{A}$ и $\hat{B}$ коммутируют.

Произведение эрмитовых операторов тоже эрмитов оператор, если исходные операторы коммутируют.

Операторы можно представить в виде матриц. Если эл-ты матрицы A^+ равны эл-м матрицы A (т.е. $A^+ = A$), где A^+ – матрица с элем. одновременно транспонированными и комплексно сопряженными по отн. к A, то <u>матрица наз. эрмитовой (самосопряженной)</u>. В веществ. простр. эрмитова матрица симметрична. Операторы, отвечающей такой матрице, эрмитовы. Матрицы, преобразующие векторы пространства R без изм. их длины, наз. <u>унитарными</u> (ортогональными в вещест. пространстве) <u>Оператор</u>, отвечающей такой матрице, <u>унитарный</u>: $(\hat{U}x, \hat{U}x) = (x, x)$, $\hat{U}^+ \hat{U} = 1$.

Матричное представление операторов.

Если $\varphi = A\Psi$, φ и $\Psi \in D$, если есть эрмитов оператор $\hat{B}$, его собств. функц. χ_i:

$$\hat{B}\chi_i = b_i \chi_i \quad (i = 1, 2 \ldots), \quad b\chi_i \in D$$

Тогда можно ввести разложение по базису из χ_i, т.е. $\varphi = \sum\limits_{i=1}^{\infty} \mu_i \chi_i$, $\Psi = \sum\limits_{i=1}^{\infty} \lambda_i \chi_i$, тогда:

$$\varphi = \sum_{k=1}^{\infty} \mu_k \chi_k = \hat{A}\Psi = \hat{A}\sum_{i=1}^{\infty} \lambda_i \chi_i = \sum_{i=1}^{\infty} \lambda_i \hat{A}$$ — выраж. умнож. на χ_m^* и интегр.

$$\mu_m = \sum_{i=1}^{\infty} \lambda_i \underbrace{\langle \chi_m | \hat{A} | \chi_i \rangle}_{A_{im} \text{ — матричн. элем.}} \quad (m = 1, 2 \ldots)$$

A_{im} полностью определяют действие A на Ψ. Если i конечно, то A:

$$A = \begin{pmatrix} A_{11} & \ldots & A_{1M} \\ \vdots & & \vdots \\ A_{M1} & \ldots & A_{MM} \end{pmatrix}$$

μ_i и λ_i можно представить в виде вектор-столбцов:

$$\mu = \begin{pmatrix} \mu_1 \\ \vdots \\ \mu_M \end{pmatrix}; \quad \lambda = \begin{pmatrix} \lambda_1 \\ \vdots \\ \lambda_m \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad \mu = \hat{A}\lambda$$

Эти векторы и матрицы носят название матричного представления функц. и операторов в базисе функц. χ_i.

3. Операторы координат:

$\hat{x} = x$, $\hat{y} = y$, $\hat{z} = z$.

$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$, $\hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}$, $\hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$,

$\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$, $E = T + U$, $\hat{U} = U$, $\hat{T} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\hat{p}_i^2}{2m_i}$

$\hat{M}_x = \hat{x}\hat{p}_x = -i\hbar x \frac{\partial}{\partial x}$, $\hat{M}_y = -i\hbar y \frac{\partial}{\partial y}$, $\hat{M}_z = -i\hbar z \frac{\partial}{\partial z}$

Оператор Гамильтона.

$H = T + U$, $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}$; $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi$ – Гамильтониан системы с N частиц.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\hat{p}_i^2}{2m_i} + \hat{U} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + \hat{U}$$

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

Среднее значение определяется как сумма всех собств. знач. f_n данной величины, умноженных каждое на соотв. вероятность $|a_n|^2$, т.е. $\bar{f} = \sum |a_n|^2 f_n$.

Оператор $\hat{f}$, с помощью которой можно определить среднее знач.: $\bar{f} = \int \Psi^* \hat{f} \Psi d\tau$.

Можно вычислить сред. квад. отклонение от сред. знач. в данном состоянии Ψ: $\Delta F = F - \bar{F}$ и $\Delta\hat{F} = \hat{F} - \langle F \rangle$ эрмитов, тогда $\langle (\Delta\hat{F})^2 \rangle = \int \Psi^* (\Delta\hat{F})(\Delta\hat{F}) \Psi d\tau = \int |\Delta\hat{F}\Psi|^2 d\tau$ – дисперсия

(4) Для любых двух лин. операторов $\hat{A}$ и $\hat{B}$ назовём коммутатором оператор $\hat{C}$, определенный как: $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = \hat{C}$; если $\hat{C} = 0$, то операторы коммутируют, некоммутируют, если $\hat{C} \neq 0$.

Для одной частицы коммутируют эрмитовы операторы x и y; x и p_x; x и $L_x = yp_z - zp_y$
не коммутируют: x и p_x ($xp_x - p_x x = i\hbar$)

Коммутация $\hat{A}$ и $\hat{B}$ означает, что у них может быть выбрана общая система собств. функц. Все φ_j будут отвечать для $\hat{A}$ одним собств. знач. λ, но каждая из φ_j относится к опред. собств. знач. b_j у оператора $\hat{B}$.

Коммутационные соотношения.

Операторы соотв. следующим коммутацион. соотношениям:

1) $L_x L_y - L_y L_x = iL_z$ ($\hbar = 1$); 2) $[L_y L_z] = iL_x$; 3) $[L_z L_x] = iL_y$ - неск

4) $[L_x L^2] = [L_y L^2] = [L_z L^2] = 0$ - коммут.

Док-во 1): $L_x L_y = -\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right) =$

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

$L_y L_x = -x\frac{\partial}{\partial y} \Rightarrow L_x L_y - L_y L_x = -y\frac{\partial}{\partial x} + x\frac{\partial}{\partial y} = iL_z$ (др. анал

Рассм. собств. функц. этих операторов: например, L_z

$L_z \Phi_m(\varphi) = -i\frac{\partial}{\partial\varphi}\Phi_m(\varphi) = m\,\Phi_m(\varphi)$; $\Phi_m(\varphi) = e^{im\varphi}$,

(Φ_m — собств. функц.; m — собств. знач.)

чтобы выполнить условие цикличности $\Phi_m(\varphi + 2\pi) = \Phi_m(\varphi)$

$m \in \mathbb{Z}$.

$e^{im\varphi}$ - собств. ф-я для L^2 с собств. знач. $\frac{m^2}{\sin^2\Theta}$. Для L_x и L_y это $\Phi_m(\varphi)$ не будет собств. Но из L_x и L_y можно построить комбинацию линейную $aL_x + bL_y$, кот. переводит ф-ю Φ_m(
в собств. ф-ю для L_z:

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

- $L_z[L_+\Phi_m(\varphi)] = L_z(L_x+iL_y)\Phi_m(\varphi)] = [L_zL_x + iL_zL_y]\Phi_m(\varphi) =$
$= [iL_y + L_xL_z + L_x + iL_yL_z]\Phi_m(\varphi) = [L_x+iL_y](L_z+1)\Phi_m(\varphi) =$
$= L_+(L_z+1)\Phi_m$

- $[L_+, L_z] = L_+L_z - L_zL_+ = (L_x+iL_y)L_z - L_z(L_x+iL_y) = [L_xL_z] +$
$+ i[L_yL_z] = -iL_y + i^2L_x = -iL_y - L_x = -(L_x+iL_y) = -L_+$

- $L_zL_+ = L_+L_z + L_+ = L_+(L_z+1)$

- $L_z(L_+\Phi_m(\varphi)) = L_+\underbrace{L_z\Phi_m(\varphi)}_{m\Phi_m(\varphi)} + L_+\Phi_m(\varphi) = m(L_+\Phi_m(\varphi)) + L_+\Phi_m(\varphi))$

$= (m+1)(L_+\Phi_m(\varphi)) \Rightarrow L_+\Phi_m(\varphi)$ — собств. ф-ия для L_z с собств. знач. $(m+1) > m$

Аналогично, $L_z(L_-\Phi_m(\varphi)) = (m-1)L_-\Phi_m(\varphi)$
L_+ и L_- — операторы повышения и понижения.

Соотношения неопределенностей

Пусть два эрмит. оператора не коммут. $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = i\hat{C}$

$(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})^+ = (\hat{A}\hat{B})^+ - (\hat{B}\hat{A})^+ = \hat{B}^+\hat{A}^+ - \hat{A}^+\hat{B}^+ = \hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{B} =$
$= -(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A});$

$(i\hat{C})^+ = i^*\hat{C}^+ = -i\hat{C}^+ \Rightarrow i\hat{C}^+ = (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) = i\hat{C} \Rightarrow \hat{C}^+ = \hat{C} \Rightarrow$
$\hat{C}$ — эрмитов.

ψ — волн. функ., построим две новые волн. ф-ии $\hat{A}\psi, \hat{B}\psi$:

$\Psi = \hat{A}\psi + i\lambda\hat{B}\psi = (\hat{A} + i\lambda\hat{B})\psi.$

$0 < \int |\Psi|^2 d\tau = \int (\hat{A} + i\lambda\hat{B})^*\psi^*(\hat{A} + i\lambda\hat{B})\psi d\tau =$

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

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

$= \langle \Psi | \hat{A}^2 | \Psi \rangle + \lambda^2 \langle \Psi | \hat{B}^2 | \Psi \rangle - \lambda \langle \Psi | \hat{C} | \Psi \rangle,$

- $\langle \Psi | \hat{A}^2 | \Psi \rangle = \langle \hat{A}\Psi | \hat{A}\Psi \rangle = \int (\hat{A}\Psi)^* (\hat{A}\Psi) d\tau = \int |\hat{A}\Psi|^2 d\tau \geq 0$
- $\langle \Psi | \hat{B}^2 | \Psi \rangle \geq 0$

$D = \langle \Psi | \hat{C} | \Psi \rangle^2 - 4 \langle \Psi | \hat{A}^2 | \Psi \rangle \langle \Psi | \hat{B}^2 | \Psi \rangle \leq 0$

$\langle \Psi | \hat{A}^2 | \Psi \rangle \langle \Psi | \hat{B}^2 | \Psi \rangle \geq \frac{1}{4} \langle \Psi | \hat{C} | \Psi \rangle^2 \ (\bullet)$

Замечание, $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = i\hat{C} \Rightarrow (\hat{A} - \alpha\hat{I})(\hat{B} - \beta\hat{I}) - (\hat{B} - \beta\hat{I})(\hat{A} - \alpha\hat{I}) = i\hat{C}$
($\hat{I}$ - ед. оператор, α и β - веществ. числа) $\Rightarrow$
$(\bullet)$ справедливо и для $(\hat{A} - \alpha\hat{I})^2$ и $(\hat{B} - \beta\hat{I})^2$. Выберем, α и β : $\langle \Psi | (\hat{A} - \alpha\hat{I})^2 | \Psi \rangle$; $\langle \Psi | (\hat{B} - \beta\hat{I})^2 | \Psi \rangle$ min

$F(\alpha) = \langle \Psi | (\hat{A} - \alpha)^2 | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{A}^2 | \Psi \rangle - 2\alpha \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle +$
$+ \alpha^2 \langle \Psi | \Psi \rangle$;

$0 = \frac{dF(\alpha)}{d\alpha} = -2 \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle + 2\alpha \langle \Psi | \Psi \rangle$; $\alpha_{min} = \frac{\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$

если Ψ ортонормирован, то $\alpha_{min} = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle$ - средн. знач. $\hat{A}$.

$\langle \Psi | (\hat{A} - \alpha_{min})^2 | \Psi \rangle \langle \Psi | (\hat{B} - \beta_{min})^2 | \Psi \rangle \geq \frac{1}{4} \langle \Psi | \hat{C} | \Psi \rangle^2$

$\Delta\hat{A} = \hat{A} - \alpha_{min} = \hat{A} - \langle A \rangle$; $\langle \Psi | (\Delta\hat{A})^2 | \Psi \rangle = \langle (\Delta\hat{A})^2 \rangle = D_A$ - дисперсия случайн. величины распред. с $\rho = \Psi^*\Psi$.

Тогда $\langle (\Delta\hat{A})^2 \rangle \langle (\Delta\hat{B})^2 \rangle \geq \frac{1}{4} \langle \hat{C} \rangle^2$ - соотношение неопределенностей (ему удовл. разброс знач. физ. вел., хар-ся дисперсией D_A и D_B)

$\Delta x \Delta p \geq \frac{1}{4} \hbar^2$

$\Delta t \Delta E \geq \frac{1}{4} \hbar^2$

(5) Состояния, в к-рых энергия имеет определенные значения, наз. стационарными состояниями системы.

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

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(x,y,z) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(x,y,z)$$

$$\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + [E - U(x,y,z)]\psi = 0 \Rightarrow$$

$\Rightarrow$ стационарное ур-е Шредингера.

Фу. вел. собств. знач. к-рых заполняют непрерывный ряд наз. непрерывным спектром собств. знач.
Фу. вел. собств. знач к-х образуют некоторый дискретный набор, наз. дискретным спектром.
• стационарное состояние непрерывного спектра соотв. инфинитному движ. системы.
• стационарное состояние дискретного спектра соотв. финитному движению системы.

Энерг. спектр свободно движущейся частицы оказывается непрерывным, простираясь от 0 до $+\infty$. Каждое из этих собств. знач. (искл. $E=0$) вырождено, причем вырождение — бесконечной кратности, т.е. каждому отличному от 0 знач. E соотв. бесконечное множество собств. функ:
$\psi = const \cdot e^{-i/\hbar (Et - pr)}$, отличающихся направлением $\vec{p}$. при одинаковой его абсолют. вел.

Подставив в ур-е Шр.: $i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + U(x,y,z)\psi$, предельное выраж. волн. функ: $\psi = a e^{iS/\hbar}$ и диффер. $\Rightarrow$

$$a\frac{\partial S}{\partial t} - i\hbar\frac{\partial a}{\partial t} + \frac{a}{2m}(\nabla S)^2 - \frac{i\hbar}{2m}a\Delta S - \frac{i\hbar}{m}\nabla S\nabla a - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta a + Ua = 0$$

в ур-е имеются чисто вещественные (S и a) и чисто мнимые члены; приравнивая те и др. в отдельности к нулю:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m}(\nabla S)^2 + U - \frac{\hbar^2}{2ma}\Delta a = 0 \quad (\text{пренебрегаем } \hbar^2)$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} + \frac{a}{2m}\Delta S + \frac{1}{m}\nabla S \nabla a = 0 \quad (\text{умножаем на } 2a)$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m}(\nabla S)^2 + U = 0$$ — классич. ур-е Гамильтона-Якоби д/действия S частицы.

$$\frac{\partial a^2}{\partial t} + \operatorname{div}\left(a^2 \frac{\nabla S}{m}\right) = 0$$ — ур-е непрерывности.

Это ур-е имеет физ. смысл: a^2 — плотность вер-ти нахождения частицы в том или ином месте пространства ($|\psi|^2 = a^2$); $\nabla S/m = p/m$ — есть классич. ск-ть v частицы.

Ур-е непрерывности показывает, что плотность вер-ти „перемещается" по законам классич. мех. с классич. ск-тью v в каждой точке.

Закон эволюции однозначно определяется заданием $\hat{H}$ и состоянием системы в нач. момент времени t_0, т.е. усл. $\psi(t_0) = \varphi_0$.

Основной задачей кв. мех. яв-ся описание эволюции системы во времени t.

Временное ур-е Шредингера:

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

При реш. данного ур-е получаем состояние, описывающееся функ. с коорд. зависимостью от времени.

⑥ Множество собств. знач., которые принимает оператор, образуют спектр значений.
Если мн-во собств. знач. образуется за счёт объединения (непрерывно изменяется E) то <u>спектр непрерывный</u>.
Если есть стацион. ур. Шр. и есть его решение, можно записать решение временного ур. Шр.:

$\psi(x,t) = \int_{E_1}^{E_2} c(E)\psi(x,E)e^{-iEt}dE$, $c(E)$ - задается нач. условием $\psi(x, t=0)$, $C(E)$ от времени не зависит, и $|C(E)|^2$ можно интегрировать.

если $N^2 = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} dx\, [\int c^*(E')\psi^*(x,E')e^{iE't}dE'] \times$

$\times [\int c(E)\psi(x,E)e^{-iEt}dE] = \iint dE'dE\, c^*(E')c(E)e^{i(E'-E)t} \times$

$\times (\int \psi^*(x,E')\psi(x,E)dx)$

$E' \neq E \Rightarrow (\int) = 0; \Rightarrow \int dx\, \psi^*(x,E')\psi(x,E) = \delta(E'-E)$

<u>дельта функ. Дирака</u>

а) $E' \neq E \quad \delta(E'-E) = 0$

б) $\int_{E_1}^{E_2} dE' f(E')\delta(E'-E) = f(E) = 0$, $E \in [E_1; E_2]$, $E' \notin [E_1; E_2]$

Полученная при таком подходе нормировка $\psi(x;E)$ наз. <u>нормировкой на δ функ.</u>

$N^2 = \iint dE'dE\, C^*(E')C(E)e^{i(E'-E)t}\delta(E'-E) = \int dE |c(E)|^2$

по усл. $\int |c(E)|^2$ конечен, то для нормировки ψ достаточно чтобы в исход. ф-и было $C(E)/N$. Рассм. одну из конкрет. реш. ур. Шр.: для свобод. частицы

$\psi(x;E) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$, $k = \sqrt{2mE}$

возьмем частное реш. $B=0 \Rightarrow \psi(x;E) = A_k e^{ikx}$. Рассм.

$f^*(E',E) = \int_{-L}^{L} dx\, \psi^*(x,E')\psi(x,E) = \int_{-L}^{L} A_{k'}^* e^{ik'x} A_k e^{-ikx} dx =$

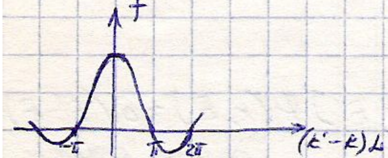
$$= A^*_{k'} A_k \int_{-L}^{L} e^{i(k'-k)x}\, dx = A^*_{k'} A_k \frac{1}{i(k'-k)} e^{i(k'-k)x} \Big|_{-L}^{L} =$$

$$= A^*_{k'} A_k \frac{e^{i(k'-k)L} - e^{-i(k'-k)L}}{i(k'-k)} = \underbrace{A^*_{k'} A_k L}_{const} \frac{2\sin(k'-k)L}{(k'-k)L}.$$

$$f^*(E', E) = const \cdot \frac{\sin(k'-k)L}{(k'-k)L}$$

$k'-k=0$, т.е. $k'=k \Rightarrow \frac{\sin(k'-k)L}{(k'-k)L} \to 1$

$k \neq 0$, $L \uparrow \Rightarrow \sin$ сплющивается, т. пересеч. с осью абсц. прибл-ся к „0“, а высота пика растёт; затухание быстрее происходит.



$L \to \infty$, $k' \to k$, то $f \to \delta$-функ.

$$\delta(x) = \begin{cases} \infty, & x=0 \\ 0, & x \neq 0 \end{cases}, \qquad \int \delta(x)\,dx = 1$$

(7) Рассм. одномер. стационарное ур-е Шр. : $\hat{H}\psi = E\psi$,

$\hat{H} = -\frac{1}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + U(x) \Rightarrow -\frac{1}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + U(x)\psi = E\psi$;

$2m(U(x)-E)\psi = \frac{d^2\psi}{dx^2}$. Чтобы сущ. ψ'', необх. сущ. ψ и $\psi' \in C$.

Из вероятностного смысла след, что ф-ция ψ - всюду должна быть ограниченой. В близи т. x_0, где потенциал ограничен и там, где разрывен, можно записать:

$\psi = a_0 + a_1(x-x_0) + a_2(x-x_0)^2 + \bar{o}(x-x_0)$, где a_0, a_1, a_2 - постоян. вел.

$\bar{o}(x-x_0)$ - ф-я, при $x \to x_0$ стремится к нулю.

$a_0 = \psi(x_0)$, $a_1 = \frac{\partial\psi}{\partial x}\Big|_{x=x_0} = \psi'(x_0)$, a_2 при наличии т. разрыва, различен слева и справа от этой т. и $a_2 = \psi''/2$ (ψ'' - II произв. по x слева и справа от т. x_0).

если сущ. реш. $\psi_{лев}$ и $\psi_{прав}$ ур. Шр. в т. x_0, то они удовл. условиям сшивания:

$$\psi_{лев}(x_0) = \psi_{прав}(x_0) ; \psi'_{лев}(x_0) = \psi'_{прав}(x_0)$$

если же потенц. $U(x) \to \infty$. В обл. $x \geq x_0$ соотн. $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 2m(U(x)-E)\psi$ будет иметь смысл, только если ψ всюду в этой обл. обращ. в „0".

Т.е. имеется бесконеч. выс. потенц. стенка, за преде-лы к-рой частица не проникает.

<u>Прямоуг. потенц. яма</u>

$U(x) = 0$ при $0 < x < a$

$U(x) = \infty$ при $x < 0$ и $x > a$

- если $E < U_0$ спектр будет дискретным,

$E > U_0$ имеет непрерывный спектр двукратно вырожденных уровней.

В обл. $0 < x < a$ ур. Шр. : $\psi'' + \frac{2m}{\hbar^2}E\psi = 0$

в обл. вне ямы: $\psi'' + \frac{2m}{\hbar^2}(E-U_0)\psi = 0$.

При $x=0, a$. реш. этих ур-й должны переходить друг в друга непрерывно и с непрерывной производной, а при $x=\pm\infty$ реш. ур-я должно оставаться конечным (для дискретного спектра, $E<U_0$ – обращ. в нуль)

При $E<U_0$ реш. ур-я: $\psi = const\cdot e^{\pm\varkappa x}$, $\varkappa = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(U_0-E)}$

При $U_0=\infty$ движ. происходит лишь на огранич. отрезке $x=0, a$ отрезке, тогда $U_0\to\infty$ и $\varkappa\to\infty$ и поэтому граничное условие $\psi'/\psi\to\infty$, поскольку ψ' не может обращаться в бесконечность, то следует $\psi=0$. Поэтому при $U_0=0$ на огран. отрезке $x=0, a$ гранич. условие: $\psi=0$.

Реш. ур-е Шр. в обл. $0<x<a$:

$$\psi = c\sin(kx+\delta);\quad k=\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

Усл. $\psi=0$ при $x=0$ дает $\delta=0$

$x=a$ $\sin ka = 0$

$ka = n\pi$ $(n=1,2,3\ldots)$

$$E_n = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}n^2,\quad n=1,2,3\ldots$$

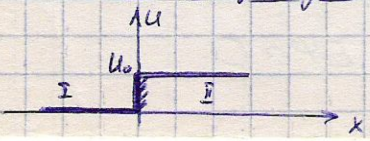
Этим опред-ся уровни энергии частицы в пот. яме.

Норм. волн. ф-и стационар. состояний:

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{\pi n}{a}x$$

Уровни энергии д/частицы в прямоуг. потен. ящике, т.е. д/трехмерн. движ. в поле с потенц. энергией $U=0$ при $0<x<a$, $0<y<b$, $0<z<c$, $U=\infty$ вне этой области.

Потенц. барьер.



$U=0$ при $x<0$

$U=U_0$ при $x\geq0$

Тогда ур-е Шр. имеет реш.:

для I зоны: $\psi_I = A_I e^{ik_I x} + B_I e^{-ik_I x} \equiv a_1 \cos kx + b_1 \sin kx$

$a_1 = A_I + B_I$; $b_1 = (A_I - B_I) i$;

$k_1 = \sqrt{2mE}$ из ур. Шр. $-\frac{d^2}{dx^2}\psi_I = 2mE\psi_I$

для II зоны: $x \geq 0$ $-\frac{d^2}{dx^2}\psi_{II} = 2m(E-U_0)\psi_{II}$

при а) $E > U_0 \Rightarrow \psi_{II} = A_{II} e^{ik_2 x} + B_{II} e^{-ik_2 x}$, $k_2 = \sqrt{2m(E-U_0)}$

б) $0 < E \leq U_0 \Rightarrow \psi_{II} = a e^{\lambda x} + b e^{-\lambda x}$, $\lambda = \sqrt{2m(U_0-E)}$

Поскольку λ в ψ_{II} - это действ. полож. число, а волн. функ. при $x \to \infty$ должно быть ограничено $\Rightarrow$ $a = 0$ и $\psi_{II} = b e^{-\lambda x}$.

Ф-и ψ_I и ψ_{II} должны быть „сшиты" в т. $x = 0$, т.е. в этой т. они непрерывны.

при $E > U_0 \Rightarrow A_{II} = \alpha A_I - \beta B_I$ где $\alpha = \frac{k_1+k_2}{2k_2}$

$B_{II} = -\beta A_I + \alpha B_I$ $\beta = \frac{k_1-k_2}{2k_2}$

при $E < U_0$ $b = \frac{2k_1}{k_1+i\lambda} A_I$

$B_I = \frac{ik_1+\lambda}{ik_1-\lambda} A_I$

сущ. решение при всех $E > 0$.

Гармонический (линейный) осциллятор.

Рассм. частицу, соверш. одномерные малые колебания (гармонический осциллятор). Потен. эн. равна $\frac{m\omega^2 x^2}{2}$, где ω - в класс. мех. собств. частота колебаний.

Тогда гамильтониан осциллятора: $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}$.

Поскольку потенц. энергия обращается в бесконечность при $x = \pm\infty$, то частица может совершать лишь финитное движение. В соотв. с этим весь энергет. спектр осциллятора будет дискретным.

Решениями операторной задачи:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{m\omega^2x^2}{2}\right)\psi_n=E_n\psi_n$$

яв-ся собств. знач.: $E_n = h\nu\left(n+\frac{1}{2}\right) = \hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)$

собств. функц.: $\psi_n = N_n H_n(\gamma x)\, e^{-\frac{\gamma^2x^2}{2}}$, где n – номер энерг. уровня

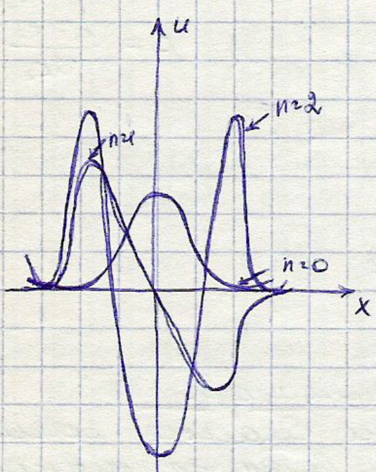
$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{m\omega^2}{m}} = \frac{1}{2\pi}\omega$$ – частота осциллятора

ω – собств. частота колебаний, $\gamma = \sqrt{\frac{m\nu}{h}}$

$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2}\frac{d^n}{d\xi^n}e^{-\xi^2}$ – полиномы Эрмита

$N_n = \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}}\sqrt{\frac{\gamma}{2^n n!}}$ – нормировочные множители.

Уровни энергии осциллятора эквидистантны – расположены через равные интервалы $h\nu$, причем энер. основного (нулевого) состояния равна $h\nu/2$.



(8) $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$, $L = \begin{vmatrix} i & j & k \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}$

$L_x = yp_z - zp_y = -i\hbar \left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y} \right)$

$L_y = zp_x - xp_z = -i\hbar \left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z} \right)$

$L_z = xp_y - yp_x = -i\hbar \left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x} \right)$

Длина $\vec{L}$ опред. выражением $|L| = \sqrt{L^2}$, $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$

Перейдем к сфер. коорд.:

$x = r\sin\Theta\cos\varphi$, $y = r\sin\Theta\sin\varphi$, $z = r\cos\Theta$

1) $\frac{\partial}{\partial r} = \frac{x}{r}\cdot\frac{\partial}{\partial x} + \frac{y}{r}\cdot\frac{\partial}{\partial y} + \frac{z}{r}\cdot\frac{\partial}{\partial z}$

2) $\frac{\partial}{\partial\Theta} = r\cos\Theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial x} + r\cos\Theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial y} - r\sin\Theta\frac{\partial}{\partial z}$

3) $\frac{\partial}{\partial\varphi} = -r\sin\Theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial x} + r\sin\Theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial y}$.

$L_z = -i\frac{\partial}{\partial\varphi}$, $L_x = i\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\Theta} + \frac{\cos\varphi\cos\Theta}{\sin\Theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$

$L_y = i\left(-\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\Theta} + \frac{\cos\Theta\sin\varphi}{\sin\Theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$

$L^2 = -\frac{1}{\sin\Theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\Theta}\left(\sin\Theta\frac{\partial}{\partial\Theta}\right) - \frac{1}{\sin^2\Theta}\cdot\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$

$[L_z, L_+] = L_+$, $[L_z, L_-] = -L_-$, $[L_+, L^2] = [L_-, L^2] = 0$

$[L_+, L_-] = 2L_z$, $L_+L_- = L^2 - L_z^2 + L_z$, $L_-L_+ = L^2 - L_z^2 - L_z$

Собств. функции:

$\hat{L}_z$ и $\hat{L}^2$ коммут., у них может быть выбрана общ. сис. собств. ф-й.

У оператора L^2, совпад-е с $\Delta_{\Theta,\varphi}$, собств. функ. будут

$\Psi_{e,m} = \Theta_e^m(\Theta)\Phi_m(\varphi) = B_{e,m} P_e^{\pm m}(\cos\Theta)\Phi_m(\varphi)$, где

$B_{e,m}$ – нормировочный множитель

$P_e^m(\cos\Theta)$ – присоед. полиномы Лежандра.

Эти собств. ф-и будут собств. и для L_z, если в качестве них брать $e^{im\varphi}$, то

$$L^2\Psi_{e,m} = \ell(\ell+1)\Psi_{e,m} \ ; \ L_z\Psi_{e,m} = m\Psi_{e,m}$$

$$\langle L^2\rangle \geq \langle L_i^2\rangle_{i=x,y,z}.$$

если в кач-ве $\Psi(\Theta,\varphi)$ брать функ. $\Psi_{e,m}$, то

$$\langle\Psi|L^2|\Psi\rangle = \langle\Psi|L_x^2+L_y^2+L_z^2|\Psi\rangle \geq \langle\Psi|L_z^2|\Psi\rangle \Rightarrow$$

$$\ell(\ell+1) \geq m^2 \quad (\ldots)$$

$\hat{L}_+\Psi_{e,m} \to \Psi_{e,m+1}$ (неравенство $\ell(\ell+1)\geq m^2$ должно сохр-ся), m_+ – собст. знач.

$\hat{L}_-\Psi_{e,m} \to \Psi_{e,m-1}$, m_- – последнее собств. знач., при кот. равенство $\ell(\ell+1)=m^2$ верно.

Т.к. $\ell(\ell+1)\geq m^2$ будет верно д/ m_+ и m_- при усл.

$L_+\Psi_{e,m}=0$, $L_-\Psi_{e,m}=0$, то

$$L_+L_-\Psi_{e,m} = (L^2-L_z^2+L_z)\Psi_{e,m} = (\ell(\ell+1)-m_+^2+m_+^2)\Psi_{e,m}=0$$

$$L_-L_+\Psi_{e,m} = (\ell(\ell+1)-m_-^2-m_-^2)\Psi_{e,m} = 0$$

$\left.\begin{matrix}\ell=m_+\\ -\ell=m_-\end{matrix}\right\}$ собств. знач. L_z лум. $[-\ell;\ell]$, всего собств. знач. $\underline{(2\ell+1)}$.

Каждому собств. знач. $\hat{L}_z$ отвечает своя собств. функ., но все собств. ф-и имеют одно и то же собств. знач. L^2 $\ell(\ell+1)$.

Действие $\hat{L}_+$ и $\hat{L}_-$ на корп-ку $\Psi_{e,m}$. Они переводят их в функ. $\Psi_{e,m+1}$ и $\Psi_{e,m-1}$, т.е. $\hat{L}_+\Psi_{e,m} = a_{e,m}^+\Psi_{e,m+1}$

$$\hat{L}_-\Psi_{e,m} = a_{e,m}^-\Psi_{e,m-1}$$

$$\hat{L}_-\hat{L}_+\Psi_{e,m} = a_{e,m}^+ a_{e,m+1}^-\Psi_{e,m} = (\ell(\ell+1)-m(m+1))\Psi_{e,m}$$

ред. знач. $\hat{L}_- \hat{L}_+$ на $\psi_{e,m}$: $\langle \psi_{e,m} | L_- L_+ | \psi_{e,m} \rangle \Rightarrow$

$$\Rightarrow \langle L_+ \psi_{e,m} | L_+ \psi_{e,m} \rangle = (a^+_{e,m})^* (a^+_{e,m}) \langle \psi_{e,m} | \psi_{e,m} \rangle =$$

$$= |a^+_{e,m}|^2 \Rightarrow (a^+_{e,m})^* = a^-_{e,m+1} \text{ и } |a^+_{e,m}| = \sqrt{(e+1)e - m(m+1)}$$

если объед. две сис. имеющие момент импульса $\vec{L}_1$ и $\vec{L}_2$, то <u>сумма моментов</u> по правилу слож. векторов $L_{max} - (L_1 + L_2)$, $L_{min} - |L_1 - L_2|$

L принимает не все знач. $[|L_1 - L_2| ; (L_1 + L_2)]$, а только с шагом единица.

<u>Матричное представление.</u>

Пусть сущ. мн-во ψ_i $(i = 1 \dots N)$, то с этими ф-ми для $\hat{A}$ можно опред. матрич. элем. : $A_{ij} = \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_j \rangle$. если бы ф-и ψ_i образ. полн. набор, то такая матрица полностью предстaв. бы оператор $\hat{A}$, т.е. задавала бы его в базисе ф-ий ψ_i.

Найдем матричное предств. L_x, L_y, L_z, L^2 в базисе собств. ф-й L^2 и L_z. Пусть e задано:

$$L^2 : \langle \psi_{e,m_i} | L^2 | \psi_{e,m_j} \rangle = e(e+1) \langle \psi_{e,m_i} | \psi_{e,m_j} \rangle = e(e+1)\delta_{ij}$$

при $i = j$ (на диагонали) одно и тоже число $e(e+1)$, недиагон. эл-ты равны 0.

$$L_z : \langle \psi_{e,m_i} | L_z | \psi_{e,m_j} \rangle = m_j \langle \psi_{e,m_i} | \psi_{e,m_j} \rangle = m_j \delta_{ij}$$

на диаг. матрицы стоят $m_j \in [-e, e]$ (в порядке $\uparrow$)

$$L_+ : (L_+)_{ij} = \langle \psi_{e,m_i} | L_+ | \psi_{e,m_j} \rangle = a^+_{e,m_j} \langle \psi_{e,m_i} | \psi_{e,m_j+1} \rangle =$$

$$= a^+_{e,m_j} \delta_{i,j+1} = \sqrt{e(e+1) - m_j(m_j+1)}\,\delta_{i,j+1}$$

$$L_- : a^-_{e,m} = (a^+_{e,m-1})^*, \text{ то } (L_-)_{ij} = \sqrt{e(e+1) - m_j(m_j+1)}\,\delta_{i,j-1}$$

У матрицы для L_+ будут отличны от „0" элем. только на побоч. диаг., стоящие на глав. диаг., L_- - под гл.д.

$$L_- = \begin{pmatrix} 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \; ; \; L_+ = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \end{pmatrix} \; ; \quad L_x = \frac{L_+ + L_-}{2}$$

$$L_y = \frac{L_+ - L_-}{2}$$

⑨ Пусть сущ. частица в потенц. поле $U(r)$, зависящем только от её расстояния r до нач. коор., где находится силовой центр, и не зависящем от направления радиуса-вектора частицы. Стац. ур-е Шрёд.:

$$\left(-\frac{1}{2\mu}\Delta + U(r)\right)\Psi(r) = E\Psi(r)$$, где μ - масса частицы

реш. ур-е удобно в сфер. сис. коорд.: $x = r\sin\Theta\cos\varphi$
$y = r\sin\Theta\sin\varphi$
$z = r\cos\Theta$

тогда оператор Лапласа в сфер. сис. коорд.:

$$\Delta = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\left[\frac{1}{\sin\Theta}\frac{\partial}{\partial\Theta}\left(\sin\Theta\frac{\partial}{\partial\Theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\Theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right] =$$

$$= \Delta_r + \frac{1}{r^2}\Delta_{\Theta,\varphi} \Rightarrow$$

ур-е Шр.: $\left[-\frac{1}{2\mu}\left(\Delta_r + \frac{1}{r^2}\Delta_{\Theta,\varphi}\right) + U(r)\right]\Psi(r,\Theta,\varphi) = E\Psi(r,\Theta,\varphi) \Big/ \cdot r^2$

$$\left[r^2\left(-\frac{1}{2\mu}\Delta_r + U(r) - E\right) - \frac{1}{2\mu}\Delta_{\Theta,\varphi}\right]\Psi(r,\Theta,\varphi) = 0$$

*Замечание: Пусть $\hat{A}(x,y) = \hat{B}(x) + \hat{C}(y)$, тогда

$\hat{A}\Psi(x,y) = (\hat{B}+\hat{C})\Psi(x,y) = a\Psi(x,y)$, можно записать $\Psi(x,y) = X(y)\Phi(x)$, тогда

$$\hat{A}\Psi(x,y) = \hat{B}(x)\Psi(x,y) + \hat{C}(y)\Psi(x,y) =$$

$$= X(y)\hat{B}\Phi(x) + \Phi(x)\hat{C}X(y) = a\Psi(x,y) \quad \Big/ \times \frac{1}{\Psi(x,y)}$$

$$a = \frac{1}{\Phi(x)}\hat{B}\Phi(x) + \frac{1}{X(y)}\hat{C}X(y)$$, где $a = const$
x и y не связ.

Сумма этих двух членов постоянно, но это может быть только тогда, когда кажд. слаг. постоянно,

$X(y) \times \Big| \frac{1}{X(y)}\hat{C}X(y) = \lambda$, $\frac{1}{\Phi(x)}\hat{B}\Phi(x) = a - \lambda \Big| \times\Phi(x) \Rightarrow$

$$\begin{cases} \hat{C}X(y) = \lambda \cdot X(y) \\ \hat{B}\Phi(x) = (a-\lambda)\Phi(x) \end{cases}$$ если они имеют реш., то и реш. $\hat{A}\Psi(x,y) = a\Psi(x,y)$ будет функ. $\Psi(x,y) = \Phi(x)X(y)$.

Это и есть <u>разделение переменных.</u>

Используя разделение переменных к ур-ю:

$$\left[r^2 \left(-\frac{1}{2\mu}\Delta_r + U(r) - E \right) - \frac{1}{2\mu}\Delta_{\theta,\varphi} \right] \Psi(r,\theta,\varphi) = 0$$

то получим два ур-я: радиальное и угловое

$$(1) \to \left(-\frac{1}{2\mu}\Delta_r + U(r) + \frac{\lambda}{r^2} \right) R(r) = E R(r)$$

$$(2) \to -\frac{1}{2\mu}\Delta_{\theta,\varphi} Y(\theta,\varphi) = \lambda Y(\theta,\varphi)$$, причём

$$\Psi(r,\theta,\varphi) = R(r)Y(\theta,\varphi)$$

в ур-е (2) возможно дальнейшее раздел. перем., т.к. оператор $\Delta_{\theta,\varphi}$ будучи умножен на $\sin^2\theta$, получается сумма двух операторов, зависящих от разных перем.:

$$\left[-\frac{1}{2\mu}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) - \lambda\sin^2\theta \right] Y(\theta,\varphi) - \frac{1}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}Y(\theta,\varphi) = 0$$

$$\Rightarrow Y(\theta,\varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi);$$

$$-\frac{1}{2\mu}\left(\frac{\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)}{\Theta(\theta)}\Theta(\theta) + \frac{1}{\Phi(\varphi)}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\Phi(\varphi) \right) - \lambda\sin^2\theta = 0$$

$$-\frac{1}{2\mu}\left[\frac{1}{\Theta(\theta)}\cdot\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\Theta(\theta) + \frac{1}{\Phi(\varphi)}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\Phi(\varphi) + 2\lambda\mu\sin^2\theta \right] = 0$$

$$\begin{cases} -\frac{1}{2\mu}\cdot\frac{1}{\Phi(\varphi)}\cdot\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\Phi(\varphi) = \nu \\ -\frac{1}{2\mu}\left(\frac{1}{\Theta(\theta)}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\Theta(\theta) + 2\lambda\mu\sin^2\theta \right) = -\nu \end{cases}$$

$$\begin{cases} -\frac{1}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\Phi(\varphi) = \nu\Phi(\varphi) \quad (1^*), \quad k^2 = 2\mu\nu \\ -\frac{1}{2\mu}\sin\Theta\frac{\partial}{\partial\Theta}\left(\sin\Theta\frac{\partial}{\partial\Theta}\right)\Theta(\Theta) - \lambda\sin^2\Theta\cdot\Theta(\Theta) = -\nu\Theta(\Theta) \end{cases}$$
(2*)

(1*) ур-е: $\Phi(\varphi) = Ae^{k\varphi} + Be^{-k\varphi}$. $\Phi(\varphi)$ должна удовл. усл. периодичности: $\Phi(\varphi+2\pi) = \Phi(\varphi) \Rightarrow$

$$A\left(e^{k(\varphi+2\pi)} - e^{k\varphi}\right) = -B\left(e^{-k(\varphi+2\pi)} - e^{-k\varphi}\right), \text{ т.е.}$$

$$Ae^{k\varphi}\left(e^{2\pi k} - 1\right) = -Be^{-k\varphi}\left(e^{-2\pi k} - 1\right) \quad / \times e^{k\varphi} \Rightarrow$$

$$\underbrace{Ae^{2k\varphi}\left(e^{2\pi k} - 1\right)}_{\text{зависит от } \varphi} = \underbrace{-B\left(e^{-2\pi k} - 1\right)}_{\text{незав. от } \varphi \Rightarrow \text{const}}$$

Это верно, если $A = 0$ и $e^{-2\pi k} - 1 = 0$ или

$\begin{cases} e^{2\pi k} - 1 = 0 \\ B = 0 \end{cases}$; $\left[\begin{array}{l} e^{2\pi k} = 1 \\ e^{-2\pi k} = 1 \end{array}\right.$. Тогда: $k = \sqrt{2\mu\nu} = mi$, $m \in \mathbb{N}$ или равно „0", так что $\nu < 0$. Поэтому,

$$\Phi(\varphi) = Ae^{im\varphi} + Be^{-im\varphi}, \quad \nu = -\frac{m^2}{2\mu}$$

(2*) ур-е, реш. кот. более сложное. Однако заметим, что если вместо перем. Θ ввести врем. перем. $u = \cos\Theta$, и при условии $2\mu\lambda = \ell(\ell+1)$, где ℓ – целое полож. число либо ноль, получится присоединен. ур-е Лежандра, реш. кот. служит присоед. полином Лежандра ($P_\ell^m(u)$)

$$P_\ell^m(u) = (-1)^\ell\frac{(1-u^2)^{m/2}}{2^\ell \ell!}\frac{d^{\ell+m}}{du^{\ell+m}}(1-u^2)^\ell, \quad m = |m|$$

т.е. $P_\ell^m(\cos\Theta) = (-1)^\ell\dfrac{\sin^m\Theta}{2^\ell \ell!}\dfrac{d^{\ell+m}}{(d\cos\Theta)^{\ell+m}}\sin^{2\ell}\Theta$.

Нормир. на единицу функ. $\Theta_\ell^m(\Theta)$:

$$\Theta_\ell^m(\Theta) = \sqrt{\frac{2\ell+1}{2}\cdot\frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}}\,P_\ell^{|m|}(\cos\Theta)$$

Отметим, что функ. $\Theta_e^m(\theta)$ при разл. e и одном и том же m ортогональны друг другу, т. е.

$$\langle \Theta_{e'}^{m'} | \Theta_e^m \rangle = \int_0^\pi \Theta_{e'}^{m'*}(\theta)\, \Theta_e^m(\theta) \sin\theta \, d\theta = \delta_{e'e}\, \delta_{m'm} \text{, где}$$

„весовая" функ. $\sin\theta$ в интеграле появ-ся из-за того, что при переходе к сфер. сис. коор. элем. объема $dx dy dz \to$ в $r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi$.

Т.о., в центр. поле волн. функ. частицы предстов. в виде произв. трех функ.!

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\, \Theta_e^{|m|}(\theta)\, \Phi_m(\varphi)$$

* $R(r)$ (радиал. ф-я) и E (энер. частицы) зависят от λ, т.е от e, и не зависят от m. Угловые функ. $\Theta_e^{|m|}$ и Φ_m не зависят от вида центр. потенц. $U(r)$, а также и от массы частицы μ.

⑩ Задача об атоме водорода - это зад. о двух частицах, взаимод. между собой без какого-либо внеш. возд-я.
Атом водорода, включ. p и $\bar{e}$, взаимод. по кулон. з-ну:
$F \sim kq_1q_2/r^2$, $U = -\frac{e^2}{r}$
пусть у ядра заряд $z_{\bar{e}}$, тогда

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_1}p_1^2 + \frac{1}{2m_2}p_2^2 + U(r) = -\frac{1}{2m_1}\Delta_1 - \frac{1}{2m_2}\Delta_2 - \frac{z}{r}, \bar{e} = 1$$

Декар. коорд. ядра: x_1, y_1, z_1
частицы: x_2, y_2, z_2.
Переходим от мех. радиус-векторов частиц r_1 и r_2 к коорд. центра масс. Введем радиус-вектор центра масс $\vec{R}$

$$\vec{R} = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{m_1+m_2}, \quad m_1 + m_2 = M$$

$\vec{r} = a\vec{r}_1 + b\vec{r}_2$, выразим $\vec{r}_1$ и $\vec{r}_2$ через $\vec{R}$ и $\vec{r}$

$$\vec{R}M = m\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2, \quad \vec{r}_1 = \frac{\vec{r} - b\vec{r}_2}{a}, \quad \vec{r}_2 = \frac{a\vec{R}M - m_1\vec{r} + m_1 b\vec{r}_2}{am_2} \Rightarrow$$

$$am_2\vec{r}_2 = a\vec{R}M - m_1\vec{r} + m_1 b\vec{r}_2 \Rightarrow \vec{r}_2 = \frac{a\vec{R}M - m_1\vec{r}}{am_2 - bm_1} \Rightarrow$$

$$\vec{r}_2 = -\frac{a\vec{R}M}{bm_1 - am_2} + \frac{m_1\vec{r}}{bm_1 - am_2}$$

$$\vec{r}_1 = \frac{bM}{bm_1 - am_2}\vec{R} - \frac{m_2}{bm_1 - am_2}\vec{r}, \quad \vec{R}(X,Y,Z), \ \vec{r}(x,y,z)$$

$$\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x};$$

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial X}{\partial x_1}\cdot\frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial x}{\partial x_1}\cdot\frac{\partial}{\partial x} = \frac{m_1}{M}\cdot\frac{\partial}{\partial X} + a\frac{\partial}{\partial x},$$

$$\frac{\partial}{\partial x_2} = \frac{\partial X}{\partial x_2}\cdot\frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial x}{\partial x_2}\cdot\frac{\partial}{\partial x} = \frac{m_2}{M}\cdot\frac{\partial}{\partial X} + b\frac{\partial}{\partial x}$$ (аналогично д/y, z.)

Тогда, $\hat{H} = -\frac{1}{2m_1}\cdot\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} - \frac{1}{2m_2}\cdot\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \Rightarrow$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2m_1}\left(\frac{m_1}{M}\frac{\partial}{\partial X} + a\frac{\partial}{\partial x}\right)^2 - \frac{1}{2m_2}\left(\frac{m_2}{M}\frac{\partial}{\partial X} + b\frac{\partial}{\partial X}\right)^2 =$$

$$= -\frac{1}{2M}\cdot\frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{1}{2}\left(\frac{a^2}{m_1} + \frac{b^2}{m_2}\right)\frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{a+b}{M}\cdot\frac{\partial^2}{\partial X\partial x}$$

если $a+b=0 \Rightarrow a=-1$, пусть $a=1$, $b=-1$. тогда:

$$\vec{R} = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{M}, \quad \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$$

$$\vec{r}_1 = \vec{R} + \frac{m_2}{M}\vec{r}, \quad \vec{r}_2 = \vec{R} - \frac{m_1}{M}\vec{r}$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2M}\Delta_R - \frac{1}{2\mu}\Delta - \frac{Z}{r}$$, где $M = m_1 + m_2$

μ – приведен. масса,

$$\Delta_R = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}, \quad \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \quad \mu = \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)^{-1}$$

$\hat{H}$ не завис. от времени, перейдем к стац. ур. Шр.: $\hat{H}\Psi = E\Psi$. волн. функ. можно искать в виде $\Psi = \chi(R)\varphi(r)$:

$$\left[-\frac{1}{2M}\Delta_R - \frac{1}{2\mu}\Delta - \frac{Z}{r}\right]\chi(R)\varphi(r) = E\chi(R)\varphi(r)$$

$$\begin{cases} -\frac{1}{2M}\Delta_R\,\chi(R)\varphi(r) = \mathcal{E}\chi(R)\varphi(r) \\ \left(-\frac{1}{2\mu}\Delta - \frac{Z}{r}\right)\varphi(r)\chi(R) = E'\chi(R)\varphi(r) \end{cases} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \begin{cases} -\frac{1}{2M}\Delta_R\,\chi(R) = \mathcal{E}\chi(R) & (1) \\ \left(-\frac{1}{2\mu}\Delta - \frac{Z}{r}\right)\varphi(r) = E'\varphi(r) & (2) \end{cases}$$, где $E' = \underset{\substack{\text{полн.}\\E}}{E} - \underset{\text{поступ. } E}{\mathcal{E}}$

(1) ур-е соотв. своб. движ. частицы M и рад.-вект. $\vec{R} \Rightarrow$

$\chi(R) = Ae^{i\vec{k}\vec{R}}$, $\vec{k} = \sqrt{2M\mathcal{E}}\,\vec{n}$, где A – норм. множ., $\vec{n}$ – един. вект. в направ. движ.

1) ур-е соотв. зад. о частице в центр. поле с массой μ. Переходим к сфер. коорд, разделим перемен. Θ, φ и r получим радиальное и угловое ур.:

$$\left[-\frac{1}{2\mu}\left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\Delta_{\Theta,\varphi}\right)-\frac{Z}{r}\right]\Phi(\vec{r}) = E'\Phi(\vec{r})$$

$$\Phi(\vec{r}) = F(r)Y(\Theta,\varphi) \Rightarrow$$

$$\left[-\frac{1}{2\mu}\left(\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\Delta_{\Theta,\varphi}\right)-Zr\right]F(r)Y(\Theta,\varphi) = r^2E'F(r)\cdot Y(\Theta,\varphi)$$

$$\begin{cases} -\frac{1}{F(r)}\cdot\frac{1}{2\mu}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)F(r) - Zr - E'r^2 = -\lambda \\ -\frac{1}{2\mu}\cdot\frac{1}{Y(\Theta,\varphi)}\Delta_{\Theta,\varphi}Y(\Theta,\varphi) = \lambda \end{cases}$$

$$(-1)\left(-\frac{1}{2\mu}\right)\hat{L}^2\cdot Y(\Theta,\varphi) = \lambda Y(\Theta,\varphi) = \frac{1}{2\mu}l(l+1)Y(\Theta,\varphi) \Rightarrow$$

$$l(l+1) = 2\mu\lambda \Rightarrow \lambda = \frac{l(l+1)}{2\mu}$$

$$-\frac{1}{F(r)}\cdot\frac{1}{2\mu}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)F(r) - Zr + \frac{l(l+1)}{2\mu} = r^2E' \quad \Big/ * r^2F(r)$$

$$-\frac{1}{2\mu}r^2\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)F(r) - Zr^3F(r) + \frac{l(l+1)r^2}{2\mu}F(r) = r^4E'F(r) \Big/ : r^4$$

$$-\frac{1}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)F(r) - \frac{F(r)Z}{r} + \frac{l(l+1)}{2\mu}\cdot\frac{1}{r^2}F(r) = E'F(r)$$

Получаем, $\begin{cases} -\frac{1}{2\mu}\Delta_r F(r) - \frac{Z}{r}F(r) + \frac{1}{r^2}\cdot\frac{l(l+1)}{2\mu}F(r) = E'F(r) \\ -\frac{1}{2\mu}\Delta_{\Theta,\varphi}Y(\Theta,\varphi) = \frac{l(l+1)}{2\mu}Y(\Theta,\varphi) \end{cases}$

Реш. радиал. ур-е будет ур-е в виде:

$\Phi_{n,l}(r) = \Phi_{n,l}\left(\frac{n}{2\mu Z}x\right) = \psi_{n,l}(x) = A_{n,l}\,x_l^{l-1/2}\,\mathcal{L}_{n+l}^{2l+1}(x)$, где $A_{n,l}$ – норм. конст.

Функ. $\Phi_{n,l}(r)$ и $\Phi_{n',l}(r)$ при $n \neq n'$ ортогональны.

$\int\limits_0 \Phi^*_{n,e}(r)\Phi_{n',e}(r) r^2 dr = \delta_{n,n'}$, где n - гл. кв. число
e - орбит. числом (опред. угл. момент $\bar{e}$)

n	1	2	3	4
e	0	1	2	3
кв.сост.	s	p	d	f

Хар-ки радиал. ф-ий.

1) каждая ф-я представ. собой произв. экспоненты на полином вида $r^e P_{n-e-1}(r)$. У этих ф-ий имеется $(n-e-1)$ узлов (не учит. $r=0$, $r=\infty$). Так при $e=0$, $r=0$ ф-я $\neq 0$,
$e\neq 0$, $r=0$ функ. $=0$.

2) при $\uparrow n$ радиал. ф-и имеют все меньшее абс. мах знач. и все большие протяженность. Наряду с e число n задает волн. функ. полностью опред. энергию системы:

$$E_n = -\frac{\mu z^2}{2n^2} \quad (n=1,2,..)$$

Полная волн. ф-я каждому кв. сост. опред. произв. радиал. и угловой частей : $\Psi(r,\Theta,\varphi) = \Phi_{n,e}\,\Theta_{e,m}(\Theta,\varphi)$.

Вер-ть обнаружить $\bar{e}$ в заданной точке пространства с коорд. r, Θ, φ равна:

$$P(r,\Theta,\varphi)\,dr\,d\Theta\,d\varphi = |\Phi_{n,e}(r)\,\Theta_{e,m}(\Theta,\varphi)|^2 r^2 \sin\Theta\, dr\, d\Theta\, d\varphi$$

(41) <u>Вариационный метод</u> осн. на <u>вариационном принципе</u>. Если E_0 - энергия осн. сост. Ψ_0 система описанная операт. ур-ем: $\hat{H}\Psi_j = E_j\Psi_j$, то энергия E любого состояния Φ, яв-ся приближением истин. сост. Ψ_0, всегда есть оценка сверху истин. энергии. $\langle \varphi / \hat{H} / \varphi \rangle \geq E_0$ - сред. знач. $\hat{H}$ для каждой ф-и корр. из класса ф-й больше min знач. энергии системы; равное E_0, если φ совпадает с собств. ф-ей $\hat{H}$ с собств. знач. E_0.

Состояние с min E_0 - основное, $E < E_0$ - возбужденное.
Нужно искать приближ. реш. ур. Шр.; вариац. метод базируется на построении: самд. диф. ур-е могут рассм. как ур-е, опред. ф-ии, на кот. <u>функционалы</u> достигают экстремальных знач.

<u>Функционалы</u> - это преобраз., ставящее в соотв. кажд. ф-ии (из класса ф-ий) число. <u>Интеграл</u> - это мин. функционал. $F = \langle \Psi / A / \Psi \rangle = \langle a \rangle$

Пусть $\varphi(x)$ получ. приращ. $\delta\varphi(x)$, то функционал получил приращ. $F[(\varphi(x) + \delta\varphi(x)] - F(\varphi(x))]$; главн. лин. частью по $\delta\varphi(x)$ наз. <u>вариацией функционала</u> F, обозн. $\delta F[(\varphi(x))]$, где $\delta(\varphi(x))$ - вариация $\varphi(x)$.
Т.к. функционал должен достигать экстремума $\Rightarrow$
$\delta F(\varphi(x)) = 0$. Рассм. энергии: $I(\Psi) = \langle \Psi / \hat{A} / \Psi \rangle$
если заменить Ψ на φ:

$$\langle \Psi / \hat{A} / \Psi \rangle = \frac{\langle \varphi / \hat{A} / \varphi \rangle}{\langle \varphi / \varphi \rangle}$$

, Ψ - нормирование, φ - не обязат.

В результате слож. преобраз. придем к ур-ю: $(\hat{H} - I)\varphi = 0$.
• если φ обеспечает экстрем. функционалу $I(\varphi)$, то функционал на этой ф-и φ равен собств. знач., φ - экстремаль (функ. на кот. функционал достигает экстр.). Т.О. зад. нахожд. реш. диф. ур-я Шр. сводится к нахожд. экстремалей функционала энергии.
Ход реш.: • выбираем класс ф-ии
• состав. функционал энер. на этих ф-ях.
• ищем ф-ии, на кот. функ-л принеет min, max.

Такие функции будут близки к точным и будут яв-ся их оценками.

Метод Ритца.

Пробные ф-ии φ можно представить в виде лин-ва комб. ф-ций χ_i : $\sum_{i=1}^{n} C_i \chi_i = \varphi$, $\Delta C_i \to$ получ. нов. ф-ию, χ_n - базис

$$I(\varphi) = \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle = \sum_{k,e=1}^{n} C_k^* C_e \underbrace{\langle \chi_k | \hat{H} | \chi_e \rangle}_{H_{ke} \text{ (вычисл.)}}$$

$$1 = \langle \varphi | \varphi \rangle = \sum C_k^* C_e \underbrace{\langle \chi_k | \chi_e \rangle}_{S_{ke} \text{ (вычисл.)}} = \sum C_k^* C_e S_{ke}$$

Нужно найти экстремумы $I(\varphi)$, можно найти безуслов. экстремумы : $F(\varphi) = I(\varphi) - \mathcal{E}\langle \varphi | \varphi \rangle$.
(Собст. знач. в лин. вариац. зад. - $\mathcal{E}$)

$$F(\varphi) = f(C_1, C_2, \dots C_n) = \sum_{k,e} C_k^* C_e (H_{ke} - \mathcal{E} S_{ke})$$

$$(*) \quad \frac{\partial f}{\partial C_k^*} = \sum_e C_e (H_{ke} - \mathcal{E} S_{ke}) = 0, \quad k = 1, 2 \dots n$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial C_k}\right)^* = \sum C_e (H_{ke} - \mathcal{E}^* S_{ke}) = 0$$

$$\frac{\partial f}{\partial C_k} = \sum_e C_e^* (H_{ke} - \mathcal{E} S_{ke}) = 0, \quad k = 1, 2 \dots n$$

$$\frac{\partial f}{\partial C_k^*} - \left(\frac{\partial f}{\partial C_k}\right)^* = (\mathcal{E}^* - \mathcal{E}) \sum_e C_e S_{ke} = 0$$

$$\mathcal{E}^* - \mathcal{E} = 0, \quad \mathcal{E}^* = \mathcal{E} \Rightarrow \mathcal{E} \text{ - вещ.};$$ буд. рассм. (*). Чтобы у ур-я было нетривиал. реш. $\det(H_{ke} - \mathcal{E} S_{ke}) = 0 \to \mathcal{E}_i$, затем кажд. $\mathcal{E}_i \to C_{e_i}$; из всех C_{e_i} сост. матрицу C ; из $\mathcal{E}_i - E$, $H_{ke} - H$, $S_{ke} - S \Rightarrow (H - \mathcal{E}_i S)C_i = 0$ $i = 1 \dots n$
Тогда $HC = SCE$ - получ. n реш. Для опис. осн. сост. выбираем низшее по E реш. Оставш. ф-ии : если упоряд. собств знач. точной зад. в порядке возр. $E_0 \le E_1 \le \dots \le E_n$, и собст. знач вариац. зад. $\mathcal{E}_0 \le \mathcal{E}_1 \le \dots \le \mathcal{E}_n$, то кажд. $\mathcal{E}_i$ будет точная верх. граница для соотв. E_i (без док-ва). Чем $\uparrow n$, тем лучше оценка

(12) Теория возмущения Релея – Шр. д/дискр. спектра в отсутствие вырождения.

Др. метод приближ. реш. зад. кв. мех. носит наз. теории возмущения.* Постановка зад.: по извест. реш. некот. исход. зад. восстановить реш. др., слабо отличающейся от нее задачи.

Пусть треб. найти реш. стац. ур. Шр. д/кв. системы с гамильтонианом $\hat{H}$, и пусть извест. реш. зад. с некот. $\hat{H}_0$. При этом $\hat{H}_0$ считается близким $\hat{H}$; сис. с $\hat{H}$ считается возмущ. сис. по отн. к модел. сис., оператор возмущения $U = \hat{H} - \hat{H}_0$, т.е. $\hat{H} = \hat{H}_0 + U$

Треб. найти собств. ф-ии Ψ_k и собств. знач. E_k опер. $\hat{H}$, если известны собств. ф-и $\Psi_k^{(0)}$ и собств. знач. $E_k^{(0)}$ опер. $\hat{H}_0$. Введем опер. $\hat{H}_\lambda$: $\hat{H}_\lambda = \hat{H}_0 + \lambda U$, кот. совпадает при $\lambda = 0$ с $\hat{H}_0$, а при $\lambda = 1$ с $\hat{H}$. Представим собств. ф-ии и знач. $\hat{H}_\lambda$ в виде рядов по степеням λ:*

$$\Psi_k(\lambda) = \Psi_k(0) + \lambda \Psi_k^{(1)} + \lambda^2 \Psi_k^{(2)} + \dots$$

$$E_k(\lambda) = E_k(0) + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots$$

Подставим ряды в ур. Шр.: $\hat{H}_\lambda \Psi_k(\lambda) = E_k(\lambda)\Psi_k(\lambda)$ и примем, что оно выполняется при всех λ, на некот. отрезке изм. λ, то множ., стоящие в пр. и лев. частях этого ур-я при одинаковых степенях λ, должны быть равны:

(1) для λ^0: $[\hat{H}_0 + E_k(0)]\Psi_k(0) = 0$

(2) λ^1: $[\hat{H}_0 - E_k(0)]\Psi_k^{(1)} = (-U + E_k^{(1)})\Psi_k(0)$

(3) λ^2: $[\hat{H}_0 - E_k(0)]\Psi_k^{(2)} = (-U + E_k^{(2)})\Psi_k^{(1)} + E_k^{(2)}\Psi_k(0)$.

... .

пусть все функ. норм. на 1.

Умножив (2) равенство на $\Psi_k^{(0)*}$ слева и проинтег. по всей обл. измен. перем. =>

$$\langle \Psi_k^{(0)} | (\hat{H}_0 - E_k^{(0)}) | \Psi_k^{(1)} \rangle = -\langle \Psi_k^{(0)} | U | \Psi_k^{(0)} \rangle + E_k^{(1)}$$

т.к. опер. $\hat{H}_0$ и $\hat{H}_0 - E_k^{(0)}$ – эрмитовы, то

$$\langle \Psi_k^{(0)} | (\hat{H}_0 - E_k^{(0)}) | \Psi_k^{(1)} \rangle = \langle (\hat{H}_0 - E_k^{(0)}) \Psi_k^{(0)} | \Psi_k^{(1)} \rangle = 0 \implies$$

$$E_k^{(1)} = \langle \psi_k^{(0)} | U | \psi_k^{(0)} \rangle \equiv U_{kk}$$

Умножив теперь то же самое (2) равенство слева на $\psi_m^{(0)}$ $(m \neq k)$ и проинтег. по всей обл. изм. перем. Воспользовавшись эрмитовостью $\hat{H}$ и ортогон. $\psi_m^{(0)}$ и $\psi_k^{(0)}$:

$$(E_m^{(0)} - E_k^{(0)}) \langle \psi_m^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle = -U_{mk}, \text{ где } U_{mk} = \langle \psi_m^{(0)} | U | \psi_k^{(0)} \rangle$$

будем считать, что эта сис. яв-ся полной, т.е. любую ф-ю ψ_k можно записать в виде ряда Фурье:

$$\psi_k^{(i)} = \sum_m C_{km}^{(i)} \psi_m^{(0)} \Rightarrow C_{kn}^{(i)} = \langle \psi_n^{(0)} | \psi_k^{(i)} \rangle,$$

поскольку умнож. слева ряда Фурье для ψ_k на $\psi_n^{(0)*}$ и интегр. ведет к равенству $C_{kn}^{(i)} = \langle \psi_n^{(0)} | \psi_k^{(i)} \rangle$ есть не что иное, как коэф. разложения $\psi_k^{(i)}$ по ф-ям $\psi_m^{(0)}$ и тогда:

$$\psi_k^{(1)} = \sum{}' \frac{U_{mk}}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}$$

$\sum'$ означает, что суммирование ведется по всем тем возмущ. состояниям, у кот. энер. отлична от $E_k^{(0)}$.

<u>Теория возмущения Рэлея-Шр. при отсутствии вырождения д/дискретного спектра.</u>

** Пусть $E_k^{(0)}$ соотв. неск. $\psi_k^{(0)}$, т.е. функ. вырож. набора. Обозначим их через $\psi_{ke}^{(0)}$ $(e = 1, 2 \dots N)$, N — кратность вырождения.

$$\psi_k = \sum_{e=1}^{N} C_e \psi_{ke}^{(0)} + \lambda \psi_k^{(1)} + \lambda^2 \psi_k^{(2)} + \dots$$

$$E_k = E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots$$

при $\lambda \to 0$ сис. из возмущ. сост. может перейти в невозмущ. состояние, т.к. возможно мн-во лин. комб., то необходимо искать C_e:

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{U}) \left(\sum_{e=1}^{N} C_e \psi_{ke}^{(0)} + \lambda \psi_k^{(1)} + \lambda^2 \psi_k^{(2)} + \dots \right) = (E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots) \times$$
$$\times \left(\sum_{e=1}^{N} C_e \psi_{ke}^{(0)} + \lambda \psi_k^{(1)} + \lambda^2 \psi_k^{(2)} + \dots \right)$$

$$\hat{H}_0 \sum_{l=1}^{N} C_l \psi_{kl}^{(0)} + \lambda\left(\hat{H}_0\psi_k^{(1)} + \hat{U}\sum_{l=1}^{N}\psi_k^{(0)} C_l\right) + \lambda^2\left(\hat{H}_0\psi_k^{(2)} + \lambda\hat{U}\sum_{l=1}^{N} C_l \psi_k^{(0)}\right)... =$$

$$= E_k^{(0)} \sum_{l=1}^{N} C_l \psi_{kl}^{(0)} + \lambda\left(E_k^{(1)} \sum_{l=1}^{N} C_l \psi_{kl}^{(0)} + E_k^{(0)} \psi_k^{(1)}\right] + \ldots$$

если λ изм. непрерывно, ряды сх-ся, то:

1) $(\hat{H}_0 - E_k^{(0)}) = \sum_{l=1}^{N} C_l \psi_{kl}^{(0)} = 0$

2) $\hat{H}_0\psi_k^{(1)} + \hat{U}\sum_{l=1}^{N}\psi_k^{(0)} C_l = E_k^{(1)}\sum_{l=1}^{N} C_l \psi_{kl}^{(0)} + E_k^{(0)}\psi_k^{(1)} \;\Big|\times \psi_{kn}^{(0)*} \quad (n = 1, 2 \ldots N)$

$$(\hat{H}_0 - E_k^{(0)})\psi_k^{(1)} = (E_k^{(1)} - \hat{U})\sum_{l=1}^{N} C_l \psi_{kl}^{(0)},$$

$$\langle \psi_{kn}^{(0)} | \hat{H}_0 - E_k^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle = \langle \psi_{kn}^{(0)} | E_k^{(1)} - \hat{U} | \sum_{l=1}^{N} C_l \psi_{kl}^{(0)} \rangle$$

$$\langle \psi_{kn}^{(0)} | E_k^{(1)} - \hat{U} | \sum_{l=1}^{N} C_l \psi_{kl}^{(0)} \rangle = 0$$ (ф-ии нормиро-ваны на единицу)

Просуммировов $\Rightarrow \sum_{l=1}^{N} C_l (E_k^{(1)}\delta_{nl} - U_{kn,kl}) = 0$ получили сист. лин. однор. ур. относ. C_l.

Для нетрив. реш.: $\det(U_{kn,kl} - E_k^{(1)}\delta_{nl}) = 0$
пусть есть матрица: k - фиксировано

$$\begin{array}{c|cccc|}
 & \downarrow l & & & \\
n \rightarrow & U_{11} - E^{(1)} & U_{12} & U_{13} \;\ldots & U_{1q} \\
 & \vdots & U_{22} - E^{(1)} & \ldots & \vdots \\
 & U_{q1} & \ldots & & U_{qq} - E^{(1)}
\end{array} = 0$$

полином k-степени отн. $E_k^{(1)}$ обращ. в 0. все корни $E_{ks} \in \mathbb{R}$

Каждому E_{ks} будет соотв. набор коэф. C_{sl}; можно их записать в виде векторного - столбца $C_s = (C_{s1}, C_{s2} \ldots C_{sk})^T$. Эти наборы опред. те ф-ии нулевого приближения, кот. получаются при предельном переход $\lambda \to 0$ и кот. отвечают невозмущ. зад. Т.о, при наличии вырождения у невозм. зад. введение возмущения снимает вырождение в первом порядке по энер. и опред. те ф-ии нулевого приближения $\Phi_{ks} = \sum_l C_{sl} \psi_{kl}^{(0)}$ от кот. ведется построение всех поправок более выс. порядка.

$$U_{m,ks} = \langle \Psi_m^{(0)} | U | \Phi_{ks} \rangle$$

$$E_{ks}^{(2)} = \langle \Phi_{ks} | U - E_{ks}^{(1)} | \Psi_{ks}^{(1)} \rangle = \sum_{(m \neq k)} \frac{U_{ks,m} U_{m,ks}}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

(13) Если возмущение явно зависит от времени, то необх. рассм. временное ур. Шр.:

$$i\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t) = [\hat{H}_0 + U(x,t)]\psi(x,t) \quad (1)$$

Будем считать, что нач. сост. отвечает оператору $\hat{H}_0$, явно от времени независящему: $\hat{H}_0 = \hat{H}_0(x)$, где x - совокупность только пространственных переменных. Тогда до момента времени t_0 возмущение отсутствовало. Част. реш. ур. (1) яв-ся ф-ии:

$$\psi_{0k}(x,t) = \varphi_{0k}(x)e^{-iE_{0k}t}$$

Общ. реш. - некот. лин. комбинация част. реш. с не завис. от времени коэф.:

$$\psi_0(x,t) = \sum_k a_k\,\psi_{0k}(x,t)$$

Пусть ф-и ψ_{0k} в данный момент времени образ. полн. набор, т.е. люб. реш. (1) ур-я может быть представлено в виде ряда Фурье по ф-ям ψ_{0k}; коэф. кот. явно зависят от времени:

$$\psi(x,t) = \sum_k C_k(t)\varphi_{0k}(x)e^{-iE_{0k}t}$$

Подставим это выраж. в ур-е (1) и учтем, что ф-и $\varphi_{0k}(x)$ - собств. д/опер. H_0 =>

$$i\sum_k \frac{dC_k}{dt}\varphi_{0k}(x)e^{-iE_{0k}t} = U(x,t)\sum_k C_k\varphi_{0k}(x)e^{-iE_{0k}t}$$

при умнож. на $\varphi^*_{0\ell}(x)$ и интегр. по x, с учетом ортогональности собств. функ. эрмитова оператора =>

$$\frac{d}{dt}C_\ell(t) = -i\sum_k C_k(t)\underbrace{\langle\varphi_{0\ell}|U(x,t)|\varphi_{0k}\rangle}_{U_{\ell k}(t)} e^{i\overbrace{(E_{0\ell}-E_{0k})}^{\omega_{\ell k}}t}$$

$U_{\ell k}(t,\omega) = U_{\ell k}e^{i\omega_{\ell k}t}$ =>

$$(*)\ \frac{d}{dt}C_\ell(t) = -i\sum_k U_{\ell k}(t,\omega)C_k(t), \quad (\ell = 1,2,\dots)$$

Пусть $C_k(t)$ медленно меняются в зависимости от t, тогда после вкл. возмущения в момент вр. t_0 за достаточно малый промежуток вр. от t_0 до t коэф. C_k в пр. части постоянны; тогда эту сис. ур-й можно проинтегр.:

$$C_\ell(t) = -i\sum_k C_k(t_0)\int_{t_0}^{t} U_{\ell k}(t',\omega)\,dt' + \xi_\ell,\ (t \le t_1),$$

где ξ_ℓ - постоян. интегр.

При $t=t_0$ это соотн. переходит в $C_\ell(t_0)=\xi_\ell$, т.ч. в первом приближении

$$C_\ell(t) = C_\ell(t_0) - i\sum_k C_k(t_0)\cdot\int_{t_0}^{t} U_{\ell k}(t',\omega)\,dt'$$

если воспользоваться этим выраж. и вновь подставить его в пр. часть ур-е (*) затем проинтегр., получим выраж. д/ф-и $C_\ell(t)$ второго приближения.

$$C_\ell(t) = C_\ell(t_0) - i\sum_k C_k(t_0)\int_{t_0}^{t} U_{\ell k}(t',\omega)\,dt' +$$

$$+(i)^2\sum_{k,m} C_k(t_0)\int_{t_0}^{t} dt'\,U_{\ell m}(t',\omega)\int_{t_0}^{t} dt''\,U_{mk}(t'',\omega)$$

если умнож. на $\Psi_{0\ell}(x)e^{-iE_{0\ell}t}$ и суммируя по ℓ =>

$$\Psi(x,t) = \Psi_0(x,t) - i\sum_\ell \Psi_{0\ell}\int_{t_0}^{t} dt\,\langle\Psi_{0\ell}|U(x,t)|\Psi_0\rangle +$$

$$+(i)^2\sum_{\ell,m}\Psi_{0\ell}\int_{t_0}^{t} dt'\langle\Psi_{0\ell}|U(x,t)|\Psi_{0m}\rangle\int_{t_0}^{t} dt''\langle\Psi_{0m}|U(x,t)|\Psi_0\rangle + \dots$$

этот ряд представляет не отдел. коэф. $C_\ell(t)$, а волн. функ. возмущенной кв. сис. в момент времени t.

(14) Каждый уровень с заданным гл. кв. числом $n > 1$ вырожден, причём кратность вырождения растёт пропорционально n^2. Если поле перестает быть кулоновским, то вырождение частично или полностью снимается. Будем предполагать, что цил. кулон. поле вводится внеш. электромагн. полем.

Э/м поле опред. $\vec{E}, \vec{H}$, $\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E}$ – электрост. индукция
$\vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H}$ – магнитная индукция
Векторы $\vec{E}$ и $\vec{B}$ (след. $\vec{D}$ и $\vec{H}$) имеют в общ. сложности 6 компонент, не все из кот. независим. Удобнее перейти к др. сис. вел., в качестве кот. выбирают 3 компоненты, так наз. вектор. потенциала A и скаляр. потенциал φ.

$$\vec{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \operatorname{grad}\varphi, \quad \vec{B} = \operatorname{rot}\vec{A}$$

Класс. частица с зарядом q при движ. в э/м поле испытывает действ. силы:

сила Лоренца: $\vec{F} = q\left(\vec{E} + \frac{1}{c}\vec{v}\times\vec{B}\right)$, где

$\vec{v}$ – ск-ть движ. частицы. Для нее можно написать обобщенный потенциал (откуда след., что $\vec{A}$ и φ наз. потенциалами)

$$\vec{W} = -\frac{q}{c}(\vec{A}\cdot\vec{v}) + q\varphi$$

функ. Лагранжа

$$L = T - W = \frac{m\vec{v}^2}{2} + \frac{q}{c}(\vec{A}\cdot\vec{v}) - q\varphi$$

и обобщенный импульс $p = (p_x, p_y, p_z)$:

$$\vec{p} = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} i + \frac{\partial L}{\partial \dot{y}} j + \frac{\partial L}{\partial \dot{z}} k = m\vec{v} + \frac{q}{c}\vec{A}$$

Для ф-и Гамильтона:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\left(\vec{p} - \frac{q}{c}\vec{A}\right)^2 + q\varphi$$

если зам. импульс $\vec{p}$ на оператор:

$$-i\hbar\nabla = -i\hbar\left(i\frac{\partial}{\partial x} + j\frac{\partial}{\partial y} + k\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

со

$$\hat{H} = \sum_k \left(\frac{1}{2m_k} \left[-i\hbar \nabla_k - \frac{q_k}{c} \vec{A}(r_k) \right]^2 + q_k \varphi(r_k) \right) + U$$

Гамильтониан д/одной частицы:

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

$$= -\frac{1}{2m} \left[\hbar^2 \Delta - \frac{q}{c} i\hbar (\nabla \cdot \vec{A} + \vec{A} \nabla) - \frac{q^2}{c^2} \vec{A}^2 \right] + q\varphi$$

Оператор $(\nabla \cdot \vec{A} + \vec{A} \nabla)$ при действ. на произв. функц. $\varphi(r)$:

$$(\nabla \vec{A} + \vec{A} \nabla) \varphi(r) = \frac{\partial}{\partial x} (A_x \varphi) + \frac{\partial}{\partial y} (A_y \varphi) + \frac{\partial}{\partial z} (A_z \varphi) +$$

$$+ A_x \frac{\partial \varphi}{\partial x} + A_y \frac{\partial \varphi}{\partial y} + A_z \frac{\partial \varphi}{\partial z} = \underbrace{\left(\frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z} \right)}_{\mathrm{div}\, A} \varphi + 2 A \nabla \varphi$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2m} \left[\hbar^2 \Delta - 2\hbar \frac{q}{c} i A \cdot \nabla \right] + \frac{q}{2mc} \mathrm{div}\, A + \frac{q^2}{2mc^2} A^2 + q\varphi$$

включают операторы импульса. завись от координат.

Однородное постоян. эл. поле: $E = E_0$, $B = 0$ $\Rightarrow$ $\mathrm{rot}\, \vec{A} = 0$ $\vec{A} = \mathrm{grad}\, f(r)$

Из градиентной (или калибровочной) инвариантности $\Rightarrow$ если $\vec{A} = 0$, тогда $E_0 = -\mathrm{grad}\, \varphi$, $\varphi = -E_0 \cdot r$ $\Rightarrow$ опер. Гамильтона:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2m} \Delta - q E_0 \cdot r + U(r)$$, где $U(r)$ – потенциал взаим. с др. полями

Так, для электрона в атоме водорода, принимая направ. вект. E_0 за ось z:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r} + E_0 z \qquad (q = -1)$$

Однород. постоян. магн. поле: $E = 0$, $\frac{\partial A}{\partial t} = -c\, \mathrm{grad}\, \varphi$.

Т.к. поле постоян., то A и φ не зав. от времени, то $\mathrm{grad}\, \varphi = 0$ т.е. $\varphi = \mathrm{const}$, может $\varphi = 0$.

$\frac{1}{2} B_0 \times r$, и подставлен в опер. $\hat{H}$, кот. вкл. опер. импульса и опер. завис. от коорд.:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2m}\Delta - \frac{q}{2mc}(\vec{B}_0 \times \vec{r})\vec{p} + \frac{q}{4mc}\operatorname{div}(\vec{B}_0 \times \vec{r}) + \frac{q^2}{2mc^2}(\vec{B}_0 \times \vec{r})^2 + U(\vec{r})$$

если $(\vec{B}_0 \times \vec{r})\vec{p} = \vec{B}_0(\vec{r} \times \vec{p}) = (\vec{r} \times \vec{p})\vec{B}_0 = \vec{L}\vec{B}_0$, где L - оператор момента импульса
$\operatorname{div}(\vec{B}_0 \times \vec{r}) = 0$, то опер. $\hat{H}$ в постн. магн. поле:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2m}\Delta - \frac{q}{2mc}\vec{L}\vec{B}_0 + \frac{q^2}{8mc^2}(\vec{B}_0 \times \vec{r})^2 + U(\vec{r})$$

если м/поле слабое, то $(B_0 \times \vec{r})^2 \to 0$, и B_0 - вектор постн, выберем для него направ. за ось z.

$$\hat{H} = \underbrace{\left(-\frac{1}{2m}\Delta + U(\vec{r})\right)}_{\text{часть } \hat{H} \text{ не зависит от поля.}} - \frac{q}{2mc}\vec{L}_z \vec{B}_{0z}$$

Для атома водорода: $\hat{H} = -\frac{1}{2m}\Delta + U(\vec{r})$ коммутирует с L^2 и L_z, т.к. сост., собств. ф/$\hat{H}$, яв-ся одновремен. собств. и для операторов момента с собств. знач. $\ell(\ell+1)$ и m соотв. Если добавить к исх. $\hat{H}$ член, завис. от $L_z B_{0z}$, то не меняются собств. ф-ии: они остаются собств. и для нового гамильтониана. А вот собств. знач. в случае дискр. спектра атом водорода $E_n = -1/2\, n^2$ меняются: к вел. E_n добав. член, зависящий от проекции углов. момента:

$$E_{n,m} = -\frac{1}{2n^2} - \frac{q}{2\mu c} m B_{0z}$$

при зад. ℓ кв. число m имеет целочисл. знач. от $-\ell$ до ℓ, поэтому вырождение по m снимается, появ-ся $2\ell+1$ уровень с одним и тем же расстоянием между соседними уровнями, равным $q/2\mu c\, B_{0z}$ и пропорцион. напряженности поля. Такое расщепление вырожденных энер. уровней в магн. поле наз. эфф. Зеемана.

Дипольный элект. момент: к гамильтониану исх. своб. сис. частиц в однор. элект. поле:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2m}\Delta - q\vec{E}_0\cdot\vec{r} + U(\vec{r})$$

добавим выражение: $W_E = -\left(\sum_k q_k r_k\right)\vec{E}_0 = -d\vec{E}$, где выраж.

$$\sum_k q_k \vec{r}_k = \vec{d}$$ – электр. дипольный момент сис.

Поправка к $\hat{H}$ в поле опред. проекцией дипольного момента d сис. на направ. поля.

Дипольный магн. момент: в $\hat{H}$ в магн. поле

$$\hat{H} = -\frac{1}{2m}\Delta - \frac{q}{2mc}\vec{L}\cdot\vec{B}_0 + \frac{q^2}{8mc^2}(\vec{B}_0\times\vec{r})^2 + U(\vec{r})$$

дополнит. выраж: $W_m = -\frac{q}{2mc}\vec{L}\cdot\vec{B}_0 + \frac{q^2}{8mc^2}(B_0\times r)^2$,

где вектор $\frac{q}{2mc}L \equiv \mu$ – магн. дипольный момент.

Если поместить атом во внеш. элект. поле, то его уровни энер. ищи.; это яв-е наз. эфф. Штарка.