

Основные постулаты квантовой механики.

В конце XIX – начале XX века, давая более или менее хорошее представление о всех видах движения в поле сил тяготения и при наличии электромагнитного взаимодействия между телами, классическая физика не могла разрешить дилемму т.н. корпускулярно-волнового дуализма (дифракция пучка электронов на монокристаллах / фотоэлектрический эффект, эффект Комптона). Так же, факт поглощения электронами энергии только определёнными порциями никак не вписывался в классические представления о непрерывности изменения динамических величин.

Любое состояние квантово-механической системы м.б. описано волновой функцией (функцией состояния), $\psi(r_1, \dots, r_N, t)$, которая является комплекснозначной, конечной, однозначной и непрерывной по всем пространственным переменным. Например, движение свободного ($\Sigma F_i=0$) электрона м.б. описана функцией $\psi(\mathbf{r}, t) = Ae^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)}$, называемой плоской волной де Бройля.

Интересно, но в отличие от световых волн, при использовании потока электронов дифракционная картина получается как бы постепенно: если интенсивность потока мала, то сначала на регистрирующей фотопластине видны следы отдельных электронов, которые постепенно объединяются, давая типичную картину чередующейся интенсивности полос. При более высокой плотности потока точно такая же картина получается сразу.

Этот факт м.б. объяснён в рамках предложенной М. Борном вероятностной трактовки волновой функции, согласно которой $|\psi|^2$ – **плотность вероятности локализации системы в окрестности точки конфигурационного пространства (q_1, \dots, q_N) в момент времени t .** Соответственно, $|\psi|^2 dt$, где τ – совокупность пространственных переменных системы, – вероятность нахождения системы в элементе объёма $d\tau$. Тогда ψ – амплитуда вероятности.

С одной стороны, эта вероятностная интерпретация исключает возможность следить за траекторией движения частицы (и определять её скорость), с другой стороны, “породившая” её дифракционная картина показывает, что в случае микрочастиц некоторое событие определяется не суммой вероятностей отдельных событий, а суммой амплитуд вероятности.

Если система может находиться в состояниях, описываемых волновыми функциями ψ_1 и ψ_2 , то она может находиться в состоянии $\psi = \alpha\psi_1 + \beta\psi_2$. При этом если в состояниях ψ_1 и ψ_2 частица имела определённые импульсы и частоты, то в состоянии ψ их уже точно определить. Формально это какие-то промежуточные значения.

Для подобных предсказаний необходимо знать закон, определяющий состояния систем и их изменения в тех или иных условиях. Таким законом фактически является принцип соответствия. Согласно ему **каждой динамической переменной классической физики ставится в соответствие линейный самосопряжённый оператор.** В частности операторы координаты,

$$\text{импульса и энергии имеют вид: } x = x, \quad p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad E = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}.$$

Эволюцию классической системы во времени определяет функция Гамильтона, $H=T+V$. Этой функции сопоставляется квантовый оператор Гамильтона и наиболее общее уравнение квантовой механики – **уравнение Шрёдингера:** $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi$.

Операторы физических величин в квантовой механике.

Оператор в общем случае определяет правило получения функции g из функции f : $\hat{G}f=g$.

Линейность оператора означает, что $\hat{A}(\varphi + \psi) = \hat{A}\varphi + \hat{A}\psi \Rightarrow \hat{A}(C_1\varphi + C_2\psi) = C_1\hat{A}\varphi + C_2\hat{A}\psi$. Из линейности операторов следует линейность уравнения Шрёдингера, что позволяет проводить нормировку волновой функции. Также, если ψ_1 и ψ_2 – два решения временного уравнения Шрёдингера, то $\psi = \alpha\psi_1 + \beta\psi_2$ – также решение.

Среднее значение физической величины, которой соответствует оператор \hat{A} в состоянии ψ , определяющееся как $\langle a \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau$, должно быть вещественным, т.е. $\langle a \rangle^* = \langle a \rangle$. Оператор, все средние значения которого вещественны, называется эрмитовым оператором. Если \hat{A} – эрмитов, то для $\forall \psi$ и φ справедливо $\int \psi^* \hat{A} \varphi d\tau = \int (\hat{A} \psi)^* \varphi d\tau = \int \psi (A \varphi)^* d\tau$.

Оператор U называется унитарным, если он сопряжён своему обратному оператору. При действии унитарного оператора на функцию её норма не меняется. Это свойство называется изометричностью.

В том случае, когда оператор \hat{A} переводит некоторую функцию ψ в функцию, отличающуюся числовым множителем $\hat{A}\psi = a\psi$, то говорят, что ψ – собственная функция данного оператора, a – собственное значение оператора. Собственная функция определена с точностью до произвольного комплексного множителя: $(\alpha + i\beta)\psi$ также будет собственной функцией оператора \hat{A} . Если собственному значению оператора \hat{A} соответствует две или более линейно независимых собственные функции, то собственное значение называется вырожденным, а число этих функций – кратностью вырождения.

1°. Собственные значения унитарного оператора по модулю равны единице.

2°. Собственные значения эрмитова оператора действительны.

3°. Собственные функции эрмитова оператора, отвечающие разным собственным значениям, ортогональны.

В ряде случаев удобно работать с матричным представлением операторов. В векторном пространстве R^n любой линейный оператор м.б. представлен в виде квадратной матрицы размерности $[n \times n]$. Пусть в пространстве задан базисный набор $\{g_k\}$, тогда числа $A_{ij} = \langle g_i | \hat{A} | g_j \rangle = \int g_i^* \hat{A} g_j d\tau$ называются матричными элементами оператора \hat{A} на функциях g_k , а их совокупность – матрица \mathbf{A} с элементами A_{ij} – матричным представлением оператора \hat{A} . Если в базисе $\{g_k\}$ известно матричное представление линейного оператора \hat{A} , то, зная разложение произвольной функции f по базису $\{g_k\}$ $f = \sum_j c_j g_j$, легко определить результат действия оператора \hat{A} на функцию f : $\hat{A}f = f' = \sum_i b_i g_i$. Коэффициенты b_i можно найти, используя свойство линейности оператора \hat{A} и записав функцию f' в виде $f' = \sum_j c_j \hat{A} g_j$, домножив это выражение на g_i^* и проинтегрировав его: $b_i = \langle g_i | \hat{A} f \rangle = \sum_j c_j \langle g_i | \hat{A} | g_j \rangle = \sum_j A_{ij} c_j$. Очевидно, в разных базисах оператор \hat{A} будет представлен разными матрицами.

Средние значения наблюдаемых величин. Дисперсия наблюдаемых.

Согласно принципу соответствия каждой динамической переменной классической физики ставится в соответствие линейный самосопряжённый оператор. В частности операторы координаты, импульса и энергии имеют вид: $x = x$, $p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$, $E = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$. Оператор момента импульса $L = [r, p]$, $L_x = yp_z - zp_y = -i\hbar(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y})$, $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$.

Эволюцию классической системы во времени определяет функция Гамильтона, $H = T + V$. Этой функции сопоставляется квантовый оператор Гамильтона, \hat{H} , и наиболее общее уравнение квантовой механики – уравнение Шрёдингера: $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi$. Гамильтониан системы из N частиц м.б. записан как $H = T + V = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + V = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + V$.

Среднее значение физической величины A , которой сопоставлен квантово-механический оператор \hat{A} в состоянии ψ определяется соотношением $\bar{A}_\psi = \langle A \rangle_\psi = \frac{\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$. Учитывая свойства эрмитовых операторов: $\hat{A}: \hat{A}\psi_j = a_j\psi_j$, $\forall \psi = \sum c_j\psi_j \Rightarrow (\varphi_m, \psi) = \sum c_j(\varphi_m, \psi_j) = \sum c_m(\varphi_m, \varphi_j) = c_m(\varphi_m, \varphi_j) = c_m$, $(\psi, \psi) = \sum |c_j|^2$, $(\psi, \hat{A}\psi) = (\psi, \hat{A}\sum c_j\psi_j) = \sum c_j(\psi, \hat{A}\psi_j) = \sum c_j a_j(\psi, \psi_j) = \sum c_j^2 a_j \Rightarrow \langle A \rangle = (\psi, \hat{A}\psi) = \sum c_j^2 a_j$.

В задаче о потенциальном ящике $\psi_n(x, t) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi n x}{L}\right) e^{-i\frac{E_n}{\hbar} t}$.

Тогда

$$\langle x \rangle = (\psi, x\psi) = \frac{2}{L} \int_0^L \sin^2\left(\frac{\pi n x}{L}\right) x dx = \frac{2L}{(\pi n)^2} \int_0^{\pi n} \sin^2\left(\frac{\pi n x}{L}\right) \frac{\pi n x}{L} d\frac{\pi n x}{L} = \frac{2L}{(\pi n)^2} \int_0^{\pi n} t \sin^2 t dt = \frac{2L}{(\pi n)^2} \int_0^{\pi n} (1 - \cos 2t) dt = \frac{2L}{(\pi n)^2} \left(\frac{t^2}{4} - \frac{\cos 2t}{8} - \frac{t \sin 2t}{8} \right) \Big|_0^{\pi n} = \frac{2L}{(\pi n)^2} \frac{(\pi n)^2}{4} = \frac{L}{2}$$

$$\langle p \rangle = (\psi, p\psi) = \frac{2}{L} \int_0^L \sin\left(\frac{\pi n x}{L}\right) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \sin\left(\frac{\pi n x}{L}\right) dx = i(\dots) \Rightarrow \langle p \rangle = 0$$

Дисперсия определяется как $D_A = \sigma_A^2 = (\psi, (A - \langle A \rangle)^2 \psi)$. В случае точного измерения дисперсия равна нулю. Т.е., $(\psi, (A - \langle A \rangle)^2 \psi) = ((A - \langle A \rangle)\psi, (A - \langle A \rangle)\psi) = (a, a) = 0 \Rightarrow (\hat{A} - \langle A \rangle)\psi = 0$, $\hat{A}\psi = \langle A \rangle\psi$.

Физическая величина в состоянии ψ имеет определённые значения, если ψ – собственная функция оператора.

Если два оператора имеют общую систему собственных функций (коммутируют), то отвечающая им физическая величина м.б. измерена с любой заданной точностью, иначе $\langle (\Delta A)^2 \rangle \langle (\Delta B)^2 \rangle \geq \frac{1}{4} \langle -i[A, B] \rangle^2$.

Коммутационные соотношения для операторов. Соотношение неопределённостей.

Коммутатор: $[F, G] = FG - GF$, $[F, G] = -[G, F]$. Если, $[F, G] = 0$, то говорят, что операторы коммутируют.

Оператор момента импульса $L = [r, p]$, $L_x = yp_z - zp_y = -i\hbar(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y})$.

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$$

$$[x, L_y] = x(zp_x - xp_z) - (zp_x - xp_z)x = z(xp_x - p_x x) = i\hbar z$$

$$[L_x, L_y] = (yp_z - zp_y)(zp_x - xp_z) - (zp_x - xp_z)(yp_z - zp_y) = yp_z zp_x - yp_z xp_z - zp_y zp_x + zp_y xp_z - zp_x yp_z + zp_x zp_y + xp_z yp_z - xp_z zp_y = yp_z p_z x + yp_x zp_z + xp_y zp_z - xp_y p_z z = yp_x(p_z - zp_z) + xp_y(zp_z - p_z z) = i\hbar(xp_y - yp_x) = i\hbar L_z$$

$$[L_x, L^2] = 0$$

Если два оператора имеют общую систему собственных функций (коммутируют), то отвечающая им физическая величина м.б. измерена с любой заданной точностью, иначе $\langle (\Delta A)^2 \rangle \langle (\Delta B)^2 \rangle \geq \frac{1}{4} \langle -i[A, B] \rangle^2$.

$$D_A = \sigma_A^2 = (\psi, (A - \langle A \rangle)^2 \psi) = ((A - \langle A \rangle)\psi, (A - \langle A \rangle)\psi) = (u, u)$$

$$D_B = \sigma_B^2 = (\psi, (B - \langle B \rangle)^2 \psi) = ((B - \langle B \rangle)\psi, (B - \langle B \rangle)\psi) = (v, v)$$

Неравенство Коши-Буняковского: $|(u, v)| \leq \sqrt{(u, u)(v, v)}$.

$$\sigma_A \sigma_B \geq |(u, v)| \geq |\text{Im}(u, v)| = \left| \frac{(u, v) - (v, u)}{2} \right|$$

$$(u, v) = ((A - \langle A \rangle)\psi, (B - \langle B \rangle)\psi) = (A\psi, B\psi) - \langle A \rangle (B\psi, \psi) - \langle B \rangle (A\psi, \psi) + \langle A \rangle \langle B \rangle (A\psi, B\psi)$$

$$\sigma_A \sigma_B \geq |\text{Im}(A\psi, B\psi)| = \left| \frac{(A\psi, B\psi) - (B\psi, A\psi)}{2} \right| = \left| \frac{(\psi, AB\psi) - (\psi, BA\psi)}{2} \right| = \left| \frac{(\psi, (AB - BA)\psi)}{2} \right| = \left| \frac{(\psi, [AB]\psi)}{2} \right|$$

$$(qp - pq)\psi = \left(q \left(-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial q} \right) \right) - i\hbar \frac{\partial (q\psi)}{\partial q} = -(-i\hbar) = i\hbar \Rightarrow \sigma_r \sigma_q \geq \frac{\hbar}{2}$$

Эволюция состояний и временное уравнение Шрёдингера. Стационарное уравнение.

Эволюцию классической системы во времени определяет функция Гамильтона. $H=T+V$. Этой функции сопоставляется квантовый оператор Гамильтона. \hat{H} , и наиболее общее уравнение квантовой механики – уравнение Шрёдингера: $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi$. Гамильтониан системы из N частиц

$$\text{м.б. записан как } H = T + V = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + V = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + V.$$

Оператор Гамильтона молекулярных систем должен зависеть от времени, особенно если речь идёт о взаимодействии с другими системами или с излучением. Тем не менее, этой зависимостью в большинстве задач пренебрегают и переходят к стационарному уравнению Шрёдингера. Если гамильтониан явно от времени не зависит (и, следовательно, равен полной энергии системы), то уравнение Шрёдингера можно решать методом разделения переменных: $\Psi(r,t) = \Phi(r)f(t)$.

Тогда $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = i\hbar \Phi(r) \frac{\partial f}{\partial t}$, $H\Psi = f(t)H\Phi(r)$ и

$$\frac{1}{f(t)} i\hbar \frac{\partial f(t)}{\partial t} = \frac{1}{\Phi(r)} H\Phi(r) = E$$

$$\hat{H}\Phi_k(r) = E_k \Phi_k(r)$$

$$i\hbar \frac{\partial f_k(t)}{\partial t} = E_k f_k(t) \Rightarrow f_k(t) = e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}}$$

$$\Psi(r,t) = \Phi_k(r) e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} \quad |\Psi(r,t)|^2 = |\Phi_k(r)|^2.$$

Множество собственных значений оператора называется его спектром. Спектр дискретен, если это множество конечно и непрерывен в противном случае. Характерной особенностью функций дискретного спектра – нормируемость на единицу. При этом при стремлении пространственных переменных к бесконечности $|\psi|^2$ стремиться к нулю.

Если потенциал квантовой системы при стремлении пространственных переменных к бесконечности стремиться к некоторому конечному значению $V(\infty)$, то при $E < V(\infty) \wedge E > V(-\infty)$, будет наблюдаться дискретный спектр.

Непрерывный спектр характерен для задач с периодическими потенциалами, заданными во всей области изменения пространственных переменных.

Функции дискретного спектра нормируемы на единицу, непрерывного – на δ -функцию.

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x-x_0) dx = f(x_0)$$

Жёсткий ротатор.

Оператор момента импульса $L=[r,p]$.

В декартовых координатах: $L_x = yp_z - zp_y = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$, $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$.

$$[x, L_y] = x(zp_x - xp_z) - (zp_x - xp_z)x = z(xp_x - p_x x) = i\hbar z.$$

$$[L_x, L_y] = (yp_z - zp_y)(zp_x - xp_z) - (zp_x - xp_z)(yp_z - zp_y) = yp_z zp_x - yp_z xp_z - zp_y zp_x + zp_y xp_z - xp_z yp_z - xp_z zp_y = yp_z p_z z + yp_x zp_z + xp_y zp_z - xp_y p_z z = i\hbar (xp_y - yp_x) = i\hbar L_z.$$

$$[L_x, L^2] = 0.$$

В сферических координатах ($x=r\sin\theta\cos\varphi$, $y=r\sin\theta\sin\varphi$, $z=r\cos\theta$):

$$\frac{\partial}{\partial r} = \frac{x}{r} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{y}{r} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{z}{r} \frac{\partial}{\partial z}, \quad \frac{\partial}{\partial \theta} = r \cos\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial x} + r \cos\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial y} - r \sin\theta \frac{\partial}{\partial z}$$

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} = -r \sin\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial x} + r \sin\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial y} = -y \frac{\partial}{\partial x} + x \frac{\partial}{\partial y} = \frac{L_z}{i\hbar}.$$

$$L^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right). \quad L_z \psi = -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial \varphi}, \quad \psi = f(\theta) e^{im\varphi} \quad (L_z = m\hbar), \quad m \in \mathbb{Z}$$

Для L_x и L_y эта функция собственной уже не будет. Пусть $aL_x + bL_y$ переводит ψ вновь в собственную функцию для L_z . $a=1$, $b=\pm i$, $L_- = L_x + iL_y$, $L_+ = L_x - iL_y$. Возьмём функцию $L_- \psi_m$ и подействуем на неё оператором L_z :

$$L_z(L_- \psi_m) = L_z(L_x + iL_y) \psi_m = (L_x + iL_y) L_z \psi_m + (L_x + iL_y) \psi_m = L_-(L_z + 1) \psi_m = (m+1)L_- \psi_m = C \psi_{m+1}.$$

Аналогично, $L_z(L_+ \psi_m) = C \psi_{m-1}$. Интересно заметить, что

$$[L_z, L_-] = [L_z, L_x] + i[L_z, L_y] = iL_y + i(-iL_x) = L_x + iL_y = L_-. \quad [L_-, L^2] = [L_-, L^2] = 0. \quad [L_-, L_z] = 2L_-.$$

Поскольку L_z и L^2 коммутируют, то для них м.б. выбрана общая система функций. Для оператора L^2 собственной функцией будет $\psi_{lm} = \Theta_l^m(\theta) \Phi_m(\varphi) = \varepsilon B_{lm} P_l^m(\cos\theta) \Phi_m(\varphi)$

$$(B_{lm} = \sqrt{\frac{(2l+1)l!}{2(l+|m|)!}}, \quad P_l^m(\xi) = (1-\xi^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{d\xi^m} \left(\frac{1}{2^l} \frac{d^l}{d\xi^l} (\xi^2 - 1)^l \right), \quad \Phi_m(\varphi) = e^{im\varphi}), \quad \varepsilon - \text{ фазовый}$$

множитель, равный 1 при $m \leq 0$ и $(-1)^m$ при $m > 0$, тогда $L^2 \psi_{lm} = l(l+1) \psi_{lm}$, $L_z \psi_{lm} = m \psi_{lm}$ ($L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$) $\Rightarrow l(l+1) \geq m^2$, $m_{max} = +l$, $m_{min} = -l$. Т.о., собственные значения оператора L_z при заданном l меняются от $-l$ до l , пробегая $2l+1$ значений. Все эти функции являются собственными для L^2 с собственным значением $l(l+1)$. Для L_x и L_y средние значения на функциях, собственных для L_z равны нулю.

Если объединяются две системы, имеющие моменты импульса \mathbf{L}_1 и \mathbf{L}_2 , то суммарный момент результирующей системы определяется по правилу сложения векторов. Его максимальная и минимальная длина будет $L_1 + L_2$ и $|L_1 - L_2|$ соответственно тому, совпадают или противоположно направлены векторы \mathbf{L}_1 и \mathbf{L}_2 . При этом вектор \mathbf{L} принимает не все значения в интервале от $L_1 + L_2$ до $|L_1 - L_2|$, а лишь с шагом единица: $|L_1 - L_2|, |L_1 - L_2| + 1, \dots, L_1 + L_2 - 1, L_1 + L_2$.

Простейшие случаи матричного представления векторов углового момента.

Если имеется множество функций ψ_i ($i \in \mathbb{N}$), то с этими функциями для заданного оператора можно вычислить совокупность чисел, определяющееся каждое двумя индексами: $A_{ij} = \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_j \rangle \equiv \int \psi_i^* \hat{A} \psi_j d\tau$ которые называются матричными элементами оператора \hat{A} на функциях ψ_i и м.б. записаны в виде матрицы. Если бы функции ψ_i образовывали полный набор, то такая матрица полностью представляла бы оператор \hat{A} , т.е. задавала его в полном базисе функций ψ_i .

Если базовые функции ψ_i – собственные для \hat{C} , то говорят, что \hat{A} задан в С-представлении. Например, если такими функциями служат собственные функции p , то говорят об импульсном представлении \hat{A} .

Найдём матричные представления L_x , L_y , L_z и L^2 в базисе собственных функций L_z и L^2 . Т.к. такие функции образуют набор из $2l+1$ функций, преобразующихся друг в друга при действии L_x и L_y , можно для дальнейшего ограничиться таким набором, полным при заданном l . Начнём с матрицы L^2 оператора L^2 , для которого матричные элементы: $\langle \psi_{lm} | L^2 | \psi_{lm} \rangle = l(l+1) \langle \psi_{lm} | \psi_{lm} \rangle = l(l+1) \delta_{ij}$, т.е. на диагонали стоит одно и то же число $l(l+1)$ – матрица скалярная. Для матрицы L_z оператора L_z картина похожа: $\langle \psi_{lm} | L_z | \psi_{lm} \rangle = m_j \langle \psi_{lm} | \psi_{lm} \rangle = m_j \delta_{ij}$, т.е. матрица диагональная, а на диагонали стоит набор чисел от $-l$ до l . Т.о. любой эрмитов оператор представляется в своём базисе диагональной матрицей из собственных значений. С операторами L_x и L_y иначе: $L_+ \psi_{lm} = \pm \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \psi_{l, m \pm 1}$, $\langle \psi_{lm} | L_+ | \psi_{lm} \rangle = \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \langle \psi_{lm} | \psi_{l, m+1} \rangle = \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \delta_{j, j+1}$, т.о., у матрицы L_+ будут отличны от нуля элементы только на побочной диагонали. Аналогично для L_- . Матрицы для L_x , L_y получаются согласно правилам: $L_x = \frac{L_+ + L_-}{2}$, $L_y = \frac{L_+ - L_-}{2i}$.

$$L = l(l+1) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix} \quad L_z = \begin{pmatrix} l & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & l-1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & l-2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & -l \end{pmatrix} \quad L_+ = \begin{pmatrix} 0 & a & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & b & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix}$$

$$l=1; 2l+1=3 \Rightarrow$$

$$L^2 = 2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad L_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad L_+ = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad L_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}$$

$$L_x = \begin{pmatrix} 0 & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix} \quad L_y = \begin{pmatrix} 0 & i/\sqrt{2} & 0 \\ -i/\sqrt{2} & 0 & i/\sqrt{2} \\ 0 & -i/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}$$

Задача об атоме водорода.

Это задача о состоянии электрона в сферически симметричном поле отдельного заряженного ядра в отсутствие иных внешних сил: $H = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_n^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_e^2 - \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_e|}$, где M – масса ядра, m – масса электрона, e – абсолютная величина заряда электрона, Z – заряд ядра, \mathbf{r}_n и \mathbf{r}_e – радиус-векторы ядра и электрона. Перейдём от векторов $\{\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_e\}$ к $\mathbf{R} = \frac{M\mathbf{r}_n + m\mathbf{r}_e}{M+m}$ – радиус-вектору центра масс и $\mathbf{r} = \mathbf{r}_n - \mathbf{r}_e$ – вектору положения электрона относительно ядра. В новых координатах Гамильтониан системы имеет вид: $H = -\frac{\hbar^2}{2(M+m)} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 - \frac{Ze^2}{r}$, где $\mu = \frac{Mm}{M+m}$ – приведённая масса системы ядро-электрон. На этой стадии задача допускает разделение переменных и переход к двум задачам меньшей размерности:

1) задаче о свободном движении эффективной частицы с массой, равной суммарной массе электрона и ядра, и радиус-вектором, определяющем положение в пространстве центра масс этой совокупной системы: $-\frac{\hbar^2}{2(M+m)} \nabla_R^2 \phi(\mathbf{R}) = E_R \phi(\mathbf{R})$, одним из решений которого являются плоские волны: $\phi(\mathbf{R}) = Ae^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}$, и соответственно непрерывный энергетический спектр: $E_R = \frac{|\mathbf{p}|^2}{2M} = \frac{|\mathbf{k}|^2 \hbar^2}{2M}$.

2) задаче о движении электрона в поле покоящегося притягивающего центра (фактически совпадающего с положением ядра): $\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 - \frac{Ze^2}{r}\right) \psi(\mathbf{r}) = E_r \psi(\mathbf{r})$. В силу сферической симметрии потенциала удобно перейти от декартовых к сферическим координатам ($x = r \sin\theta \cos\varphi$, $y = r \sin\theta \sin\varphi$, $z = r \cos\theta$): $\nabla_{r\theta\varphi}^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$, в которых задача о внутреннем движении в водородоподобном атоме допускает разделение переменных. Представим функцию $\psi(\mathbf{r})$ в виде $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi)$, умножив первое уравнение на r^2 , разделим на $R(r)Y(\theta, \varphi)$ и после перегруппировки слагаемых придём к двум независимым уравнениям:

$$\left. \begin{aligned} & \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{2\mu Ze^2 r}{\hbar^2} + \frac{2\mu r^2 E_r}{\hbar^2} \right) R(r) = \beta R(r) \\ & \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) Y(\theta, \varphi) = -\beta Y(\theta, \varphi) \end{aligned} \right\}$$

Второе уравнение отличается от задачи на собственные значения оператора L^2 только коэффициентом \hbar^2 , следовательно,

$$\left. \begin{aligned} & \beta = l(l+1) \\ & Y(\theta, \varphi) = Y_{lm}(\theta, \varphi) \end{aligned} \right\}$$

При этом значении β радиальная часть уравнения Шрёдингера о состоянии водородоподобного атома имеет решения

$$R_{nl}(r) = \sqrt{\left(\frac{2Z}{n\alpha}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n((n+l)!)^3} \left(\frac{2Zr}{n\alpha}\right)^l} \exp\left(-\frac{Zr}{n\alpha}\right) L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{n\alpha}\right),$$

$$\text{где } L_{n+l}^{2l+1}(\xi) = \frac{d^{2l+1}}{d\xi^{2l+1}} e^\xi \frac{d^{n+l}}{d\xi^{n+l}} (\xi^{n+l} e^{-\xi}),$$

$n=1, 2, 3, \dots$ – главное квантовое число, $l=0, 1, 2, \dots, n-1$ – орбитальное квантовое число,

$$\alpha = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} - \text{радиус электронной орбиты в атоме (радиус Бора)}.$$

Итак, состояние электрона в водородоподобном атоме описывают функции

$$\psi_{nml}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) = R_{nl}(r) \Theta_l^m(\theta) \Phi_m(\varphi)$$

$$\Theta_l^m = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} (1 - \cos^2 \theta)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{d \cos^2 \theta} \left(\frac{1}{2^l} \frac{d^l}{d \cos^l \theta} (\cos^2 \theta - 1)^l \right), \quad \Phi_m(\varphi) = e^{i m \varphi}$$

называемые атомными (водородоподобными) орбиталями и отвечающие энергиям

$$E_{nml} = -\frac{\mu e^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2}$$

Главные квантовые числа n характеризуют электронные слои атома (K, L, M...), орбитальные квантовые числа l определяют форму атомной орбитали (s, p, d...), магнитное квантовое число m указывает на проекцию момента (0, ± 1 , ± 2 ...).

При этом энергия зависит только от n , т.е. орбитали водородоподобного атома вырождены по энергии с кратностью вырождения n^2 .

Вариационный метод.

Точно решить можно очень небольшое количество задач. Все практически интересные квантово-химические задачи требуют введения каких-либо упрощений и использования приближенных методов. Основных методов два: вариационный метод и теория возмущений. В основе обоих лежит одна и та же идея: если мы можем решить более простую, но физически близкую задачу, то решение более сложной можно затем построить, используя в качестве начального приближения (или базиса) те функции, которые являются решением более простой (модельной задачи). Различие в том, как уточнять эти решения.

Вариационный метод основан на вариационном принципе, формулируемом обычно для низшего по энергии (основного) состояния. Если E_0 – энергия основного состояния ψ_0 системы, описываемой операторным уравнением $H\psi_j = E_j\psi_j$, то энергия любого состояния Φ , являющегося приближением истинного состояния ψ_0 , всегда есть оценка сверху истинной энергии (собственного значения гамильтониана \hat{H}). Похожее утверждение можно сформулировать и для возбужденных состояний E_j ($j \neq 0$), но при дополнительном условии ортогональности пробной функции Φ всем собственным функциям гамильтониана ψ_k , $k < j$.

Наиболее простой вариант применения вариационного принципа следующий. Если мы имеем задачу $H\psi = E\psi$ с оператором Гамильтона $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$, и есть основание полагать, что ограниченный набор решений $\{\psi_k^{(0)}\}$ ($k=1, \dots, M$) задачи с оператором \hat{H}_0 образует “достаточно полный” базис для описания интересующей нас системы, то можно разложить функцию ψ по этому базису, а коэффициенты разложения подбирать, требуя достижения минимума энергии системы $\psi = \sum_{k=1}^M c_k \psi_k^{(0)}$ $E = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \rightarrow \min$. Поскольку функции $\{\psi_k^{(0)}\}$ фиксированы, варьируемыми параметрами являются только коэффициенты разложения c_k , и условие минимума энергии м.б. записано как $\frac{\partial E}{\partial c_k} = 0$ ($k=1 \dots M$). Получим соответствующие уравнения:

$$E = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\left\langle \sum_{k=1}^M c_k \psi_k^{(0)} \middle| H \middle| \sum_{k=1}^M c_k \psi_k^{(0)} \right\rangle}{\left\langle \sum_{k=1}^M c_k \psi_k^{(0)} \middle| \sum_{k=1}^M c_k \psi_k^{(0)} \right\rangle} = \frac{\sum_{k=1}^M \sum_{m=1}^M c_k^* c_m \langle \psi_k^{(0)} | H | \psi_m^{(0)} \rangle}{\sum_{k=1}^M \sum_{m=1}^M c_k^* c_m \langle \psi_k^{(0)} | \psi_m^{(0)} \rangle}$$

Здесь $H_{km} = \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H} | \psi_m^{(0)} \rangle$ – матричные элементы оператора \hat{H} на базисных функциях $\{\psi_k^{(0)}\}$, а $S_{km} = \langle \psi_k^{(0)} | \psi_m^{(0)} \rangle$ – интегралы перекрытия этих функций. Используя эти обозначения,

перепишем уравнение в виде $\sum_{k=1}^M \sum_{m=1}^M c_k^* c_m H_{km} - \sum_{k=1}^M \sum_{m=1}^M c_k^* c_m S_{km} = 0$. Когда объект изучения – связанные молекулярные системы, и мы работаем с вещественной линейной комбинацией

функций $\{\psi_k^{(0)}\}$, то $c_k^* = c_k$, с учётом этого продифференцируем уравнение по c_k :

$$\sum_{m=1}^M c_m (H_{km} - ES_{km}) = 0 \text{ или, в матричном виде, } (\mathbf{H} - ES)\mathbf{C} = 0. \text{ Эта система имеет нетривиальные}$$

решения, если её определитель равен нулю $|\mathbf{H} - ES| = 0$. Решение этого уравнения, называемого вековым или секулярным, даёт M значений энергии E , т.е. M собственных значений матрицы $(\mathbf{H} - ES)$. Подставляя их в уравнения, находим M отвечающих им разложений функции ψ .

Вообще говоря, у подобной задачи существует бесконечный набор решений, ограниченный лишь потому, что мы выбрали в качестве исходного базиса конечный набор функций $\{\psi_k^{(0)}\}$. Следовательно, качество аппроксимации ψ определяется тем, как был сформирован набор функций $\{\psi_k^{(0)}\}$.

Решение линейной вариационной задачи размерности $[2 \times 2]$, когда добавление к оператору \hat{H}_0 члена \hat{H}' "включает" взаимодействие функции $\psi_1^{(0)}$ только с ближайшим состоянием $\psi_2^{(0)}$. Иначе говоря, $\psi_{12} = c_1\psi_1^{(0)} + c_2\psi_2^{(0)}$ и вековая задача имеет вид

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0. \text{ В простом случае, когда } \mathbf{S} = \mathbf{I}, \text{ т.е. базисные функции образуют}$$

ортонормированный набор $\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0$. Получаемое квадратное уравнение имеет два

$$\text{корня: } E_{1,2} = \frac{H_{11} + H_{22}}{2} \pm \frac{\sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}H_{21}}}{2}.$$

Подставляя эти значения E в уравнения $\begin{cases} c_{1i}(H_{11} - E_i) + c_{2i}H_{12} = 0 \\ c_{1i}H_{21} + c_{2i}(H_{22} - E_i) = 0 \end{cases}$ можно определить

коэффициенты c_{ij} разложения функции ψ : $\psi_i = c_{1i}\psi_1^{(0)} + c_{2i}\psi_2^{(0)}$.

В действительности составленная система не определяет однозначного решения – она даёт только соотношение коэффициентов c_1 и c_2 . Для их однозначного определения надо привлекать дополнительное условие нормированности функции ψ , которое в ортонормированном базисе $\{\psi_k^{(0)}\}$ выглядит так $c_1^2 + c_2^2 = 1$.

Теория возмущений, не зависящих от времени.

Если оператор Гамильтона имеет вид $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$, но добавка \hat{H}' мала, можно предположить, что в разложении функции ψ по решениям задачи с оператором \hat{H}_0 , доминирует функция $\psi_k^{(0)}$, а остальные функции лишь корректируют её. В этом случае задачу можно решать в рамках теории возмущений. Добавку \hat{H}' и называют возмущением.

Перепишем гамильтониан в следующем виде: $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}'$, где параметр λ изменяется от 0 до 1, так что при $\lambda=0$ мы просто получаем модельную задачу $H_0\psi_k^{(0)} = E_k\psi_k$, а при $\lambda=1$ мы получаем искомую задачу $H\psi_k = E_k\psi_k$.

1) Невырожденные состояния.

Энергии и волновые функции состояний представим в виде рядов, члены которых имеют первый, второй и т.д. порядок малости по параметру λ : $\psi_k = \psi_k^{(0)} + \lambda\psi_k^{(1)} + \lambda^2\psi_k^{(2)} + \dots$
 $E_k = E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots$. Фактически, нам интересен случай $\lambda=1$. Подставляя разложения в исходное уравнение, получаем:

$$(H_0 + \lambda H')(\psi_k^{(0)} + \lambda\psi_k^{(1)} + \lambda^2\psi_k^{(2)} + \dots) = (E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots)(\psi_k^{(0)} + \lambda\psi_k^{(1)} + \lambda^2\psi_k^{(2)} + \dots).$$

Считая, что теория возмущений должна работать независимо от того, членами какого порядка малости мы ограничиваемся, приравняем в левой и правой частях уравнения вклады одного порядка малости:

$$\begin{aligned} \lambda^0: H_0\psi_k^{(0)} &= E_k^{(0)}\psi_k^{(0)} & \lambda^1: H_0\psi_k^{(1)} + H'\psi_k^{(0)} &= E_k^{(0)}\psi_k^{(1)} + E_k^{(0)}\psi_k^{(1)} \\ \lambda^2: H_0\psi_k^{(2)} + H'\psi_k^{(1)} &= E_k^{(0)}\psi_k^{(2)} + E_k^{(1)}\psi_k^{(1)} + E_k^{(2)}\psi_k^{(0)} \end{aligned}$$

В нулевом порядке мы имеем модельную задачу, решение которой известно. В первом порядке для нахождения функций $\psi_k^{(1)}$ и отвечающих им энергий $E_k^{(1)}$, аппроксимируем $\psi_k^{(1)}$ линейной комбинацией функций $\psi_i^{(0)}$: $\psi_k^{(1)} = \sum_i c_{ki}^{(1)}\psi_i^{(0)}$. Подставляя это разложение функции $\psi_k^{(1)}$ в (λ^1) , умножая на $\psi_j^{(0)}$ и интегрируя, приходим к $\langle \psi_j^{(0)} | H_0 - E_k^{(0)} | \sum_i c_{ki}^{(1)}\psi_i^{(0)} \rangle = \langle \psi_j^{(0)} | E_k^{(1)} - H' | \psi_k^{(0)} \rangle$.

Учитывая, что $\psi_i^{(0)}$ – собственные функции оператора \hat{H}_0 , имеем: $\sum_i c_{ki}^{(1)}(E_j^{(0)} - E_k^{(0)})\delta_{ji} = E_k^{(1)}\delta_{jk} - \langle \psi_j^{(0)} | H' | \psi_k^{(0)} \rangle$. Если $j=k$, то $E_k^{(1)} = \langle \psi_k^{(0)} | H' | \psi_k^{(0)} \rangle$, если $j \neq k$, то исчезает поправка к энергии первого порядка и $c_{kj}^{(1)} = \frac{\langle \psi_j^{(0)} | H' | \psi_k^{(0)} \rangle}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}}$. При этом коэффициент $c_{kk}^{(1)}$ остаётся неопределённым, но ввиду близости $\psi_k^{(1)}$ и $\psi_k^{(0)}$, $c_{kk}^{(1)} = 0$. Т.о. $\psi_k^{(1)} = \frac{\langle \psi_j^{(0)} | H' | \psi_k^{(0)} \rangle}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}} \psi_j^{(0)}$.

Во втором порядке также аппроксимируем поправку к волновой функции линейной комбинацией невозмущённых функций: $\psi_k^{(2)} = \sum_i c_{ki}^{(2)}\psi_i^{(0)}$ и аналогично умножая (λ^2) на $\psi_j^{(0)}$ и

интегрируя его: $\langle \psi_j^{(0)} | H_0 - E_k^{(0)} | \psi_k^{(2)} \rangle + \langle \psi_j^{(0)} | H - E_k^{(1)} | \psi_k^{(1)} \rangle = \langle \psi_j^{(0)} | E_k^{(2)} | \psi_k^{(0)} \rangle$. Выпишем поправку для энергии, рассматривая случай $j \neq k$:

$$E_k^{(2)} = \langle \psi_k^{(0)} | H_0 - E_k^{(0)} | \psi_k^{(2)} \rangle + \langle \psi_k^{(0)} | H - E_k^{(1)} | \psi_k^{(1)} \rangle = \underbrace{\langle \psi_k^{(0)} | H_0 - E_k^{(0)} | \sum_i c_{ki}^{(2)} \psi_i^{(0)} \rangle}_0 + \langle \psi_k^{(0)} | H - E_k^{(1)} | \sum_{j \neq k} \frac{\langle \psi_j^{(0)} | H - E_k^{(1)} | \psi_j^{(0)} \rangle}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}} \psi_j^{(0)} \rangle = \sum_{j \neq k} \frac{\langle \psi_j^{(0)} | H - E_k^{(1)} | \psi_j^{(0)} \rangle \langle \psi_k^{(0)} | \psi_j^{(0)} \rangle}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}} = \sum_{j \neq k} \frac{\langle \psi_j^{(0)} | H - E_k^{(1)} | \psi_j^{(0)} \rangle^2}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}}$$

2) Вырожденное состояние.

Если состояние вырождено (с кратностью вырождения η), то существует η собственных функций $\{\psi_{k_1}^{(0)}, \dots, \psi_{k_\eta}^{(0)}\}$ оператора \hat{H}_0 , отвечающего одному собственному значению $E_k^{(0)}$. Эти собственные функции определены с точностью до их произвольного линейного преобразования. Но использование теории возмущений налагает ограничение на данную произвольность: функции нулевого приближения должны быть такими, чтобы под влиянием приложенного возмущения они изменялись незначительно. Пусть удовлетворяющие этому требованию линейные комбинации невозмущённых функций таковы: $\tilde{\psi}_i^{(1)} = \sum_{j=1}^{\eta} c_{ij}^{(0)} \psi_{k_j}^{(0)}$. Назовём их правильными функциями нулевого порядка. Используем ортонормированный набор этих функций $\{\tilde{\psi}_i^{(0)}\}$ в формулах ($\lambda^0, \lambda^1, \lambda^2$).

В первом порядке теории подстановка в (λ^1) даёт $(H_0 - E_k^{(0)}) \psi_k^{(1)} + \sum_{j=1}^{\eta} c_{kj}^{(0)} H \psi_{k_j}^{(0)} = E_k^{(1)} \sum_{j=1}^{\eta} c_{kj}^{(0)} \psi_{k_j}^{(0)}$. Аппроксимируя поправки $\psi_k^{(1)}$ линейными комбинациями невозмущённых функций $\psi_k^{(1)} = \sum_i c_{ki}^{(1)} \psi_i^{(0)}$, приходим к

$$(H_0 - E_k^{(0)}) \sum_i c_{ki}^{(1)} \psi_i^{(0)} + \sum_{j=1}^{\eta} c_{kj}^{(0)} H \psi_{k_j}^{(0)} = E_k^{(1)} \sum_{j=1}^{\eta} c_{kj}^{(0)} \psi_{k_j}^{(0)}$$

Если допустить, что под воздействием приложенного к системе возмущения вырожденные состояния взаимодействуют только с собой, то $(H_0 - E_k^{(0)}) \sum_i c_{ki}^{(1)} \psi_i^{(0)} = 0$ и выражение после домножения на $\psi_{km}^{(0)}$ и интегрирования м.б. преобразовано к виду:

$$\sum_{j=1}^{\eta} c_{kj}^{(0)} \langle \psi_{km}^{(0)} | H | \psi_{k_j}^{(0)} \rangle = E_k^{(1)} \sum_{j=1}^{\eta} c_{kj}^{(0)} \langle \psi_{km}^{(0)} | \psi_{k_j}^{(0)} \rangle = E_k^{(1)} \sum_{j=1}^{\eta} c_{kj}^{(0)} \delta_{mj} = E_k^{(1)} c_{km}^{(0)}$$

Число таких уравнений будет η – по числу функций $\psi_{km}^{(0)}$; и в матричной записи задача выглядит так $(\mathbf{H} - E_k^{(1)} \mathbf{I}) \mathbf{C}_k = 0 \Rightarrow \mathbf{H} - E_k^{(1)} \mathbf{I} = 0$. Решение этой вековой задачи позволяет определить поправки к энергиям исходно вырожденных уровней, т.е. их расщепление при наличии возмущения.

Теория возмущений, зависящих от времени.

Задачу о взаимодействии молекулы с излучением, например с плоской э/м волной $A = A_0 e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)}$ (A – векторный потенциал поля) можно решать, рассматривая это взаимодействие, как возмущение молекулярной системы полем волны, т.е. с использованием теории возмущений, но теперь явно зависящих от времени. В этом случае невозмущёнными функциями являются решения задачи $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_k^{(0)} = H_0 \Psi_k^{(0)}$ с гамильтонианом свободной молекулы \hat{H}_0 , не зависящим явно

от времени, т.е. функции вида $\Psi_k^{(0)} = \Phi_k(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t}$. Соответственно при наличии возмущающего поля задача выглядит так: $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_k = (H_0 + H'(t)) \Psi_k$.

Допустим, что возмущение невелико и нестационарная возмущённая функция м.б. аппроксимирована разложением по невозмущённым состояниям: $\Psi_k = \sum_m c_m(t) \Psi_m^{(0)}$. Более того, будем считать, что исходное (при отсутствии возмущения) состояние молекулы было $\Psi_n^{(0)}$ и после появления возмущения оно изменилось несильно, т.е. $\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \Delta$, где Δ – сумма вкладов от всех остальных стационарных состояний: $\Delta = \sum_{m \neq n} c_{nm}(t)$.

При этом коэффициенты при функциях $\Psi_m^{(0)}$ будем определять последовательно в первом, втором и т.д. порядках малости по накладываемому возмущению, так что

$$\left. \begin{aligned} \Psi_n &= \sum_m c_{nm}(t) \Psi_m^{(0)} \\ c_{nm}(t) &= \delta_{nm} + \{c_{nm}^{(1)}(t) + c_{nm}^{(2)}(t) + \dots\} \end{aligned} \right\}$$

Подставим это разложение возмущённой функции в исходное уравнение:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_m (\delta_{nm} + c_{nm}^{(1)}(t) + c_{nm}^{(2)}(t) + \dots) \Psi_m^{(0)} = (H_0 + H'(t)) \sum_m (\delta_{nm} + c_{nm}^{(1)}(t) + c_{nm}^{(2)}(t) + \dots) \Psi_m^{(0)}$$

Если расписать правую и левую часть, то легко убедиться, что там появляются взаимно уничтожающиеся члены $\sum_m (\delta_{nm} + c_{nm}^{(1)}(t) + c_{nm}^{(2)}(t) + \dots) \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_m^{(0)} = \sum_m (\delta_{nm} + c_{nm}^{(1)}(t) + c_{nm}^{(2)}(t) + \dots) H_0 \Psi_m^{(0)}$, после исключения которых остаётся уравнение, определяющее искомые коэффициенты разложения: $\sum_m i\hbar \Psi_m^{(0)} \frac{\partial}{\partial t} (c_{nm}^{(1)}(t) + c_{nm}^{(2)}(t) + \dots) = \sum_m (\delta_{nm} + c_{nm}^{(1)}(t) + c_{nm}^{(2)}(t) + \dots) H' \Psi_m^{(0)}$, домножим его на

$\Psi_k^{(0)}$ (образует ортонормированный набор) и проинтегрируем по пространственным переменным \mathbf{r} : $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (c_{nk}^{(1)}(t) + c_{nk}^{(2)}(t) + \dots) = \sum_m (\delta_{nm} + c_{nm}^{(1)}(t) + c_{nm}^{(2)}(t) + \dots) \langle \Psi_k^{(0)} | H'(t) | \Psi_m^{(0)} \rangle$.

В первом порядке теории возмущений получаем:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_{nk}^{(1)}(t) = \sum_m \delta_{nm} \langle \Psi_k^{(0)} | H'(t) \Psi_m^{(0)} \rangle = \langle \Psi_k^{(0)} | H'(t) \Psi_n^{(0)} \rangle. \text{ Т.о., если возмущение было включено в}$$

момент $t=0$ и действовало в течение времени τ , то: $c_{nk}^{(1)}(\tau) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^\tau \langle \Psi_k^{(0)} | H'(t) \Psi_n^{(0)} \rangle dt$. Итак, в первом

порядке теории возмущений функция молекулярной системы в возмущающем поле имеет вид:

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)}(\tau) \Psi_k^{(0)} = \Psi_n^{(0)} - \frac{i}{\hbar} \sum_{k \neq n} \left(\int_0^\tau \langle \Psi_k^{(0)} | H'(t) \Psi_n^{(0)} \rangle dt \right) \Psi_k^{(0)}. \text{ Соответственно вероятность того,}$$

что в результате действия внешнего возмущения система перейдет из одного стационарного состояния $(\Psi_n^{(0)})$ в другое $(\Psi_k^{(0)})$ определяется величиной

$$\left| \langle \Psi_k^{(0)} | \Psi_n \rangle \right|^2 = \left| c_{nk}^{(1)}(\tau) \right|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^\tau \langle \Psi_k^{(0)} | H'(t) \Psi_n^{(0)} \rangle dt \right|^2.$$

Во втором порядке теории возмущений $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_{nk}^{(2)}(t) = \sum_{m \neq n} c_{nm}^{(1)}(t) \langle \Psi_k^{(0)} | H'(t) \Psi_m^{(0)} \rangle$, так что

$$c_{nk}^{(2)}(\tau) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^\tau \sum_{m \neq n} c_{nm}^{(1)}(t) \langle \Psi_k^{(0)} | H'(t) \Psi_m^{(0)} \rangle dt. \text{ Т.о., во втором порядке вероятность перехода системы из}$$

состояния $\Psi_n^{(0)}$ в состояние $\Psi_k^{(0)}$ определяется формально совокупной вероятностью её переходов

из $\Psi_n^{(0)}$ в различные состояния $\Psi_m^{(0)}$ и из них – в состояние $\Psi_k^{(0)}$, т.е. переход осуществляется как

бы двухстадийно. И чем больше доступных состояний $\Psi_m^{(0)}$ и чем выше вероятности переходов в

них из состояния $\Psi_n^{(0)}$ и из них в состояние $\Psi_k^{(0)}$, тем больше $|c_{nk}^{(2)}(\tau)|^2$. При этом система не

задерживается в состояниях $\Psi_m^{(0)}$, это виртуальные состояния – невозможно зафиксировать момент, когда система находится в таком состоянии.

Спин.

В нерелятивистской квантовой механике, конструируемой на основании принципа соответствия, постулируют существование собственного момента элементарных частиц, в частности, электронов, протонов и нейтронов. В рамках классической электродинамики экспериментально наблюдаемое в сильно неоднородном магнитном поле расщепление пучка атомов серебра на два можно интерпретировать как свидетельство наличия собственного вращательного момента у заряженного электрона, причём момента, имеющего две возможные проекции. Этот собственный момент называют спином и обозначают S .

Если рассматривать оператор спина \hat{S} по аналогии с оператором орбитального момента \hat{L} , полагая, что их свойства м.б. описаны одними и теми же выражениями, мы приходим к необходимости постулировать существование всего двух возможных проекций спина, которые должны различаться знаком и отличаться на единицу. Соответственно, возможные проекции спина электрона: $\pm 1/2$, так что собственно спин частицы: $1/2$. Это значит, что состояние электрона

надо описывать в двумерном пространстве, базис которого определим так $|\alpha\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ и $|\beta\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ и

потребуем, чтобы векторы $|\alpha\rangle$ и $|\beta\rangle$ были собственными для оператора \hat{S}_z , с собственными

значениями $\pm \hbar/2$. Тогда матрица оператора \hat{S}_z в таком базисе $S_z = \hbar \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 \end{pmatrix}$.

Полагаем, что по аналогии с оператором орбитального момента и его проекций д.б. выполнены следующие коммутационные соотношения: $[x, S_y] = 0$, $[S_x, S_y] = i\hbar S_z$, $[S_x, S^2] = 0$. По аналогии, определим операторы повышения и понижения $S_- = S_x + iS_y$, $S_+ = S_x - iS_y$.

$$[S_-, S_+] = S_x + iS_y = S_+, \quad [S_-, S^2] = [S_+, S^2] = 0, \quad [S_-, S_z] = 2S_-,$$

Результат их действия на базисные векторы д.б. таким: $S_- |\beta\rangle = \hbar |\alpha\rangle$, $S_- |\alpha\rangle = 0$

$S_+ |\alpha\rangle = 0$, $S_+ |\beta\rangle = \hbar |\beta\rangle$. Тогда матричное представление векторов S_- и S_+ такое:

$$S_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_x = \frac{S_+ + S_-}{2}, \quad S_y = \frac{S_+ - S_-}{2i}, \quad S_x = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_y = \hbar \begin{pmatrix} 0 & -i/2 \\ i/2 & 0 \end{pmatrix},$$

оператора квадрата спина:

$$S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = \hbar^2 \begin{pmatrix} 3/4 & 0 \\ 0 & 3/4 \end{pmatrix} \Rightarrow S^2 |\alpha\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |\alpha\rangle, \quad S^2 |\beta\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |\beta\rangle$$

$$S_x |\alpha\rangle = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \hbar/2 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \hbar |\beta\rangle,$$

$$S_x |\beta\rangle = \frac{1}{2} \hbar |\alpha\rangle, \quad S_y |\alpha\rangle = \frac{i}{2} \hbar |\beta\rangle, \quad S_y |\beta\rangle = -\frac{i}{2} \hbar |\alpha\rangle.$$

$$S^2 = \frac{1}{2} (S_+ S_- + S_- S_+) + S_z^2 = S_- S_+ + S_z^2 = S_+ S_- - S_z^2 + S_z^2.$$

При рассмотрении задач о состоянии одного электрона не возникает необходимости во введении понятия спина. Эта характеристика приобретает значение, когда речь идёт о многоэлектронных системах, в которых для однозначного задания возможных состояний отдельных электронов уже недостаточно трёх пространственных переменных. Соответственно, необходимо определить вид оператора спина N -электронной системы и его проекций:

$$S_x = \sum_{i=1}^N S_{xi}, \quad S_y = \sum_{i=1}^N S_{yi}, \quad S_z = \sum_{i=1}^N S_{zi}; \quad S_x^2 = \sum_{i=1}^N S_{xi}^2, \quad S^2 = \left(\sum_{i=1}^N S_i \right)^2 \neq \sum_{i=1}^N S_i^2, \quad \text{где } N - \text{ число электронов в}$$

системе, а индекс i у операторов означает, что это одноэлектронный оператор соотв. частицы.

Как и в случае орбитального момента, результатом сложения спина частиц или систем частиц (S_1 и S_2) является вектор, длина которого в интервале от $|S_1 - S_2|$ до $S_1 + S_2$ с шагом единица: $|S_1 - S_2|, |S_1 - S_2| + 1, \dots, S_1 + S_2 - 1, S_1 + S_2$, поэтому возможные спиновые состояния многоэлектронных систем удобно определять с помощью диаграммы ветвления.

Спин-орбитальное взаимодействие:

Электрон в сферически симметричном поле отдельного заряженного ядра в отсутствие

иных внешних сил: $\mathbf{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_n^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_e^2 - \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_e|}$, где M – масса ядра, m – масса электрона, e –

абсолютная величина заряда электрона, Z – заряд ядра, \mathbf{r}_n и \mathbf{r}_e – радиус-векторы ядра и электрона.

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{SO}.$$

$$\mathbf{H}_{SO} = \sum_i \left(\sum_{\alpha} \xi_{i\alpha} \mathbf{l}_{i\alpha} \cdot \mathbf{s}_i + \sum_{j \neq i} \xi_{ij} \mathbf{l}_{ij} \cdot \mathbf{s}_i \right), \quad \mathbf{l}_{i\alpha} - \text{оператор углового момента электрона относительно}$$

ядра α , \mathbf{l}_{ij} – оператор углового момента электрона i относительно электрона j , s_i – коэффициент взаимодействия магнитного поля с собственным магнитным моментом электрона, $\xi_{i\alpha}$ и ξ_{ij} – постоянные спин-орбитального взаимодействия. Для одноэлектронного атома $\mathbf{H}_{SO} = \xi \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$.

Тождественность частиц.

В классической механике одинаковые частицы не теряют своей индивидуальности: можно представить себе частицы, входящие в состав физической системы, в некоторый момент времени перенумерованными и в дальнейшем следить за их траекториями, т.о., имея возможность идентифицировать их в дальнейшем.

В квантовой механике, в силу принципа неопределённости, понятие траектории теряет смысл. Т.о. в квантовой механике принципиально невозможно различать одинаковые частицы. Данный факт носит название принципа неразличимости.

Рассмотрим систему из двух частиц. Пусть $\psi(\xi_1, \xi_2)$ – волновая функция системы, причём ξ_1 и ξ_2 условно обозначают совокупности трёх координат и проекции спина каждой из частиц. Тогда должно быть $\psi(\xi_1, \xi_2) = e^{i\alpha} \psi(\xi_2, \xi_1)$, где α – некоторая постоянная. В результате повторной перестановки мы вернёмся к исходному состоянию, между тем как функция ψ окажется умноженной на $e^{2i\alpha}$. Отсюда следует, что $e^{2i\alpha} = 1$, $e^{i\alpha} = \pm 1$ и $\psi(\xi_1, \xi_2) = \pm \psi(\xi_2, \xi_1)$. Мы приходим к результату, что имеется две возможности – волновая функция либо симметрична, либо антисимметрична. Волновые функции всех состояний в системе должны иметь одинаковую симметрию!

Свойство описываться симметричными либо антисимметричными функциями зависит от рода частиц. Первые описываются статистикой Ферми-Дирака и называются фермионами, вторые – статистикой Бозе-Эйнштейна и называются бозонами.

Из законов релятивистской квантовой механики оказывается возможным показать, что природа частиц однозначно связана с их спином: частицы, имеющие полуцелый спин являются фермионами, целый – бозонами.

Рассмотрим систему, состоящую из N одинаковых частиц, взаимодействием которых друг с другом можно пренебречь. Пусть ψ_1, \dots, ψ_N – волновые функции различных стационарных состояний, в которых может находиться каждая из частиц в отдельности. Состояние системы в целом можно определять перечислением номеров состояний, в которых могут находиться отдельные частицы. Пусть n_1, \dots, n_N – номера состояний, в которых могут находиться отдельные частицы.

Для системы бозонов волновая функция $\psi(\xi_1, \dots, \xi_N)$ выражается суммой произведений вида $\psi_{n_1}(\xi_1) \cdot \dots \cdot \psi_{n_N}(\xi_N)$ со всеми возможными перестановками индексов n_1, \dots, n_N . Так для системы двух частиц, находящихся в различных состояниях $\psi(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{n_1}(\xi_1) \psi_{n_2}(\xi_2) + \psi_{n_1}(\xi_2) \psi_{n_2}(\xi_1))$. В случае системы из N частиц нормированная

волновая функция $\Psi = \sqrt{\frac{N_1! \dots N_N!}{N!}} \sum \psi_{n_1}(\xi_1) \dots \psi_{n_N}(\xi_N)$, где сумма берётся по перестановкам

индексов n_1, \dots, n_N , а числа N_i указывают, сколько из всех этих индексов i имеют одинаковое значение.

Для системы фермионов волновая функция ψ есть антисимметричная комбинация произведений. Для двух частиц имеем $\psi(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{n_1}(\xi_1) \psi_{n_2}(\xi_2) - \psi_{n_1}(\xi_2) \psi_{n_2}(\xi_1))$. И в более общем случае:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{n_1}(\xi_1) & \psi_{n_1}(\xi_2) & \dots & \psi_{n_1}(\xi_N) \\ \psi_{n_2}(\xi_1) & \psi_{n_2}(\xi_2) & \dots & \psi_{n_2}(\xi_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{n_N}(\xi_1) & \psi_{n_N}(\xi_2) & \dots & \psi_{n_N}(\xi_N) \end{vmatrix}.$$

Если среди номеров n_1, \dots, n_N окажутся два одинаковых, то определитель обратится в нуль. Т.о., в системе фермионов не могут одновременно находиться в одном и том же состоянии две или более частицы – принцип Паули.