«Кванты» за ночь?

конспект – справочник, версия 0.1

Абрикосов А. А., мл.

Вступление

— Слыхали?
Говорят, ректор приказал всем
немедленно выучить китайский!
— Когда сдавать?

Бородатый анекдот

Эта рукопись — сценарий курса лекций, которые я читаю студентам ФМХФ и ФБМФ. Пока только незавершенный черновик. Однако уже можно судить, насколько он нужен и каких требует изменений.

Он адресован студентам, слушавшим и не слушавшим мои лекции, сидевшим и не сидевшим на моих семинарах. Я буду искренне рад всем, кто к нам присоединится.

Все началось с шутки. Идея написать микроучебник «„Кванты“ за ночь!» была встречена аудиторией на ура. Я решил попробовать. И потерпел неудачу. «Спасательного круга» не получилось.

За образец была взята подборка формул, которые раньше включали в сборники заданий. Чтобы сделать из справочника учебник, пришлось добавить пояснения, возникшие при подготовке лекций и в ходе занятий.

В результате возник неожиданный формат: конспект – справочник. Своего рода «Рабочая тетрадь по квантовой механике», которая всегда под рукой. Когда надо, ее можно пролистать и найти формулу, которая где-то уже встречалась.

Если вам понравится, есть шанс, что удалось и другое. В ночь перед экзаменом бесполезно читать учебники, нужен конспект. Желательно свой. Некоторые специально делают пометки в учебнике[1].

Я предлагаю разметить конспект – справочник. Затертый и исчерканный экземпляр может здорово сэкономить время на повторение.

Единственное условие — к нему нужно привыкнуть. Если накануне экзамена вы впервые его увидели, отложите. Ясности не добавится. «Нельзя объять необъятное», — учил Козьма Прутков. Даже недельный заряд кофе не позволит освоить годовой курс за ночь.

Последнее применение — это жест отчаяния:

Распечатать бисерным шрифтом и сунуть в карман. Знаний это заведомо не прибавит, но чем черт не шутит?

К сожалению, времени не хватило, и пришлось закончить на теории возмущений. Но уже сейчас конспект охватывает почти две трети курса и может оказаться полезен.

Вы будете первыми, кто выскажет свое мнение. Я буду искренне благодарен любым советам и замечаниям. Прежде всего, скажите, оправдан ли сжатый формат, и нужно ли продолжение?

Если да, то наша работа пригодится еще многим и многим. Если нет, тоже,
... но только в качестве шпаргалки.

Удачи вам, – *А. А.*

«Мартобря 86 числа,
Между днем и ночью»

[1] Порой в библиотечном...

ОСНОВНЫЕ ФОРМУЛЫ КУРСА

Содержание

1 Основные физические величины **3**

2 Основные понятия **5**
2.1 Векторы состояния и линейные операторы . . . 5
2.1.1 Общие свойства операторов . . . 5
2.1.2 Собственные состояния и спектры операторов . . . 6
2.1.3 Независимые состояния . . . 6
2.1.4 Непрерывный предел . . . 7
2.2 Соотношение неопределенностей . . . 7
2.3 Волновая функция, вероятности и средние . . . 7
2.3.1 Общий случай . . . 7
2.3.2 Дискретный спектр: матричное представление . . . 8
2.3.3 Непрерывный спектр: интегральные операторы (*) . . . 9
2.3.4 Преобразование волновых функций непрерывной переменной . . 9
2.3.5 Оператор пространственной инверсии, четность . . . 10

3 Уравнение Шредингера **10**
3.1 Общий случай . . . 10
3.1.1 Зависимость состояний от времени . . . 10
3.1.2 Зависимость физических величин от времени . . . 10
3.1.3 Оператор эволюции . . . 11
3.2 Стационарное уравнение Шредингера, $\hat{\mathrm{H}} = const$ . . . 11
3.3 Координатное представление . . . 11
3.3.1 Операторы сдвигов в координатном и импульсном пространствах 12
3.3.2 Теорема Эренфеста . . . 12
3.3.3 Сохранение вероятностей . . . 13
3.4 Представление Гейзенберга . . . 13

4 Гармонический осциллятор **13**

5 Орбитальный момент **14**
5.1 Основные уравнения . . . 14
5.2 Матричные элементы операторов момента . . . 15
5.3 Сферические функции . . . 15
5.3.1 Сферические функции для $l = 0$, 1. . . . 16
5.3.2 Построение сферических функций (*) . . . 16
5.4 Оператор конечных вращений . . . 16

6 Теория спина Паули **16**
6.1 Матрицы Паули . . . 16
6.2 Оператор спина . . . 17

7 Задача двух тел. **17**
7.1 Разделение переменных . . . 17
7.2 Центральное поле . . . 18

8 Кулоново поле. **18**
8.1 Масштабы величин . . . 19
8.2 Волновые функции связанных состояний . . . 19
8.2.1 Уравнение Шредингера, дискретный спектр . . . 19
8.2.2 Волновые функции . . . 20
8.2.3 Волновые функции низших состояний . . . 20
8.3 Вырожденная гипергеометрическая функция . . . 21

9 Квазиклассическое (WKB) приближение **22**
9.1 Волновые функции (общее решение) . . . 22
9.2 Финитное движение (частица в потенциальной яме) . . . 22
9.3 Тунеллирование . . . 23

10 Стационарная теория возмущений **23**
10.1 Невырожденная теория возмущений . . . 24
10.1.1 Первый порядок . . . 24
10.1.2 Второй порядок . . . 24
10.1.3 Критерий применимости теории возмущений . . . 24
10.2 Вырожденный случай . . . 25

11 Нестационарная теория возмущений **25**
11.1 Представление взаимодействия . . . 25
11.2 Первый порядок . . . 26
11.3 Переходы между состояниями. Первый порядок . . . 26
11.3.1 Общий случай . . . 26
11.3.2 Матричное представление . . . 27
11.4 Периодические возмущения. Первый порядок . . . 27
11.4.1 Вероятности переходов . . . 28
11.4.2 «Золотое» правило Ферми . . . 28
11.4.3 Экспоненциальный закон распада . . . 29
11.4.4 Критерии применимости «золотого правила» Ферми . . . 29
11.4.5 Соотношение неопределенности для энергии . . . 29
11.5 Старшие порядки (*) . . . 29
11.5.1 Оператор эволюции . . . 29
11.5.2 Операторная T-экспонента . . . 30

1 Основные физические величины

Даны округленные значения в гауссовой системе единиц и во внесистемных единицах.

Постоянная Планка

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05 \cdot 10^{-27}\,\text{эрг} \cdot \text{с} = 6.58 \cdot 10^{-16}\,\text{эВ} \cdot \text{с}. \tag{1a}$$

Скорость света

$$c = 3.00 \cdot 10^{10}\,\text{см/с}. \tag{1b}$$

Заряд электрона

$$e = 4.80 \cdot 10^{-10}\,\text{СГСЭ}. \tag{1c}$$

Массы электрона, протона и мюона

$$m_e = 9.11 \cdot 10^{-28}\,\text{г} = 0.511\,\text{МэВ}/c^2; \tag{1d}$$

$$m_p = 1.67 \cdot 10^{-24}\,\text{г} = 0.938\,\text{ГэВ}/c^2 \approx 1836\,m_e; \tag{1e}$$

$$m_\mu = 1.88 \cdot 10^{-25}\,\text{г} = 106\,\text{МэВ}/c^2 \approx 207\,m_e. \tag{1f}$$

Постоянная тонкой структуры

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137} = 7.30 \cdot 10^{-3}. \tag{1g}$$

Характерные расстояния: боровский радиус (a_B), комптоновская длина волны ($\lambda\!\!\!^{-}_c = \alpha \cdot a_B$) и классический радиус ($r_0 = \alpha^2 \cdot a_B$) электрона:

$$a_B = \hbar^2/me^2 = 0.529 \cdot 10^{-8}\,\text{см} = 0.529\,\text{Å}; \tag{1h}$$

$$\lambda\!\!\!^{-}_c = \frac{\lambda_c}{2\pi} = \frac{\hbar}{m_e c} = 3.86 \cdot 10^{-11}\,\text{см} = 3.86 \cdot 10^{-3}\,\text{Å}; \tag{1i}$$

$$r_0 = \frac{e^2}{m_e c^2} = 2.82 \cdot 10^{-13}\,\text{см} = 2.82 \cdot 10^{-5}\,\text{Å}. \tag{1j}$$

Атомная единица энергии (энергия Хартри):

$$1\,\mathrm{E_h} = 1\,\mathrm{Ha} = 2\,\mathrm{Ry} = e^2/a_B = me^4/\hbar^2 = 2 \cdot 13.6\ \text{эВ}. \tag{1k}$$

Магнетон Бора.

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c} = 9.27 \cdot 10^{-21}\,\text{эрг/Гс} = 5.80 \cdot 10^{-9}\,\text{эВ/Гс}. \tag{1l}$$

Орбитальное гиромагнитное отношение электрона γ_e

$$\vec{\mu}_e = \gamma_e \vec{L}_e, \qquad \text{где} \qquad \gamma_e = \frac{e}{2m_e c} = \frac{\mu_B}{\hbar} = 8.80\,\text{МГц/Гс}. \tag{1m}$$

Спиновый магнитный момент электрона ($g_e = 2,00$ — аномальное гиромагнитное отношение)

$$\vec{\mu}_s = g_e\,\gamma_e\,\vec{S}; \qquad \text{и для проекций} \qquad \mu_e\big|_z = \frac{g_e}{2}\,\mu_B\,s_z. \tag{1n}$$

Частота прецессии орбитального углового момента электрона в магнитном поле (частота Лармора)

$$\Omega_L = \frac{eB}{2m_e c} = \gamma_e B. \tag{1o}$$

Энергия кванта с данной длиной волны

$$E(\lambda) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{\hbar c}{\lambda\!\!\!^{-}}, \qquad \text{где} \qquad hc = 12.4\,\text{кэВ} \cdot \text{Å}. \tag{1p}$$

2 Основные понятия

2.1 Векторы состояния и линейные операторы

2.1.1 Общие свойства операторов

Скалярное произведение состояний (α, β — комплексные числа, $\langle\,\psi\,|$, $|\,\chi\,\rangle$, $|\,\eta\,\rangle$ — бра- и кет-векторы состояний).

$$\langle\,\psi\,|\chi\,\rangle = \langle\,\chi\,|\psi\,\rangle^* \quad \text{и} \quad \langle\,\psi\,|\alpha\cdot\chi+\beta\cdot\eta\,\rangle = \alpha\langle\,\psi\,|\chi\,\rangle + \beta\langle\,\psi\,|\eta\,\rangle. \tag{2}$$

Норма состояния:

$$||\psi|| = \sqrt{\langle\,\psi\,|\psi\,\rangle}. \tag{3}$$

Линейные операторы:

$$\hat{\mathrm{A}} : |\,\psi\,\rangle \to |\,\hat{\mathrm{A}}\,\psi\,\rangle \qquad \text{и} \qquad \hat{\mathrm{A}} : |\,\alpha\cdot\chi+\beta\cdot\eta\,\rangle \to \alpha|\,\hat{\mathrm{A}}\,\chi\,\rangle + \beta|\,\hat{\mathrm{A}}\,\eta\,\rangle. \tag{4}$$

Коммутатор $[\ldots,\ldots]$ и антикоммутатор $\{\ldots,\ldots\}$ операторов:

$$[\hat{\mathrm{A}},\,\hat{\mathrm{B}}] = \hat{\mathrm{A}}\,\hat{\mathrm{B}} - \hat{\mathrm{B}}\,\hat{\mathrm{A}} \qquad \text{и} \qquad \{\hat{\mathrm{A}},\,\hat{\mathrm{B}}\} = \hat{\mathrm{A}}\,\hat{\mathrm{B}} + \hat{\mathrm{B}}\,\hat{\mathrm{A}}\,. \tag{5}$$

Единичный оператор:

$$\forall|\,\psi\,\rangle,\,|\,\chi\,\rangle, \qquad \hat{\mathbb{1}}\,|\,\psi\,\rangle = |\,\psi\,\rangle \qquad \text{и} \qquad \langle\,\psi\,|\,\hat{\mathbb{1}}\,|\,\chi\,\rangle = \langle\,\psi\,|\chi\,\rangle. \tag{6}$$

Обратный оператор $\hat{\mathrm{A}}^{-1}$, (если он существует):

$$\hat{\mathrm{A}}^{-1}\,\hat{\mathrm{A}} = \hat{\mathrm{A}}\,\hat{\mathrm{A}}^{-1} = \hat{\mathbb{1}}\,. \tag{7}$$

Средние значения оператора и его матричные элементы:

$$\langle\,A\,\rangle_\psi \triangleq A_{\psi\,\psi} = \langle\,\psi\,|\,\hat{\mathrm{A}}\,\psi\,\rangle; \qquad A_{\psi\,\chi} \triangleq \langle\,\psi\,|\,\hat{\mathrm{A}}\,\chi\,\rangle. \tag{8}$$

Если функцию можно разложить в ряд Тейлора, то *функция от оператора* определяется как

$$f(\hat{\mathrm{A}}) \triangleq \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}f^{(n)}(0)\,\hat{\mathrm{A}}^n, \quad \text{где} \quad f^{(n)} = \frac{d^n f}{dx^n}, \quad \text{и} \quad \hat{\mathrm{A}}^n = \underbrace{\hat{\mathrm{A}}\cdot\hat{\mathrm{A}}\cdot\ldots\cdot\hat{\mathrm{A}}}_{n\ \text{раз}}. \tag{9}$$

Эрмитово сопряжение операторов:

$$\langle\,\hat{\mathrm{A}}^+\,\psi\,|\chi\,\rangle = \langle\,\psi\,|\,\hat{\mathrm{A}}\,\chi\,\rangle, \qquad \text{причем} \qquad (\hat{\mathrm{A}}^+)^+ = \hat{\mathrm{A}}, \qquad \text{и} \qquad \langle\,\hat{\mathrm{A}}\,\psi\,| = \langle\,\psi\,|\,\hat{\mathrm{A}}^+\,. \tag{10}$$

Матричные элементы эрмитово сопряженных операторов:

$$\left(A^+\right)_{\psi\,\chi} = \langle\,\psi\,|\,\hat{\mathrm{A}}^+\,\chi\,\rangle = \Big(\langle\,\chi\,|\,\hat{\mathrm{A}}\,\psi\,\rangle\Big)^* = (A_{\chi\,\psi})^*\,. \tag{11}$$

Оператор называется *эрмитовым*, или *самосопряженным*, если $\hat{\mathrm{A}}^+ = \hat{\mathrm{A}}$. Его матричные элементы равны,

$$\langle\,\psi\,|\,\hat{\mathrm{A}}\,|\,\chi\,\rangle \triangleq \langle\,\hat{\mathrm{A}}\,\psi\,|\chi\,\rangle = \langle\,\psi\,|\,\hat{\mathrm{A}}\,\chi\,\rangle, \qquad \text{и} \qquad \langle\,\psi\,|\,\hat{\mathrm{A}}\,|\,\chi\,\rangle = \langle\,\chi\,|\,\hat{\mathrm{A}}\,|\,\psi\,\rangle^*. \tag{12}$$

Унитарными называются операторы, для которых $\hat{\mathrm{S}}^+ = \hat{\mathrm{S}}^{-1}$. Такие операторы сохраняют скалярное произведение:

$$\hat{\mathrm{S}}^+\cdot\hat{\mathrm{S}} = \hat{\mathrm{S}}\cdot\hat{\mathrm{S}}^+ = \hat{\mathbb{1}}, \quad \text{тогда} \quad \langle\,\hat{\mathrm{S}}\,\psi\,|\,\hat{\mathrm{S}}\,\chi\,\rangle = \langle\,\psi\,|\,\hat{\mathrm{S}}^+\cdot\hat{\mathrm{S}}\,\chi\,\rangle = \langle\,\psi\,|\chi\,\rangle. \tag{13}$$

2.1.2 Собственные состояния и спектры операторов

Пусть $|\,\hat{\mathrm{A}}\,a\,\rangle = a|\,a\,\rangle$, где a — число. Тогда $|\,a\,\rangle$ — *собственное состояние* оператора $\hat{\mathrm{A}}$, и a — соответствующее ему *собственное значение.*

Спектр оператора — это множество его собственных значений. Спектр может содержать непрерывную и дискретную части C и D.
Непрерывная часть может состоять из несколько подмножеств: $C = \cup_i C_i$.

Обобщение δ - функции на множества со сложной структурой

$$\delta(a,\,b) \triangleq \begin{cases} \delta_{a\,b} & \text{при } a,\,b \in D; \\ \delta(a-b) & \text{при } a,\,b \in C \\ 0 & \text{в других случаях.} \end{cases} \tag{14}$$

Нормировка состояний в дискретной D и непрерывной C частях спектра эрмитова оператора (*ортонормированная система* собственных состояний):

$$\hat{\mathrm{A}}\,|\,a\,\rangle = a\,|\,a\,\rangle \quad \text{и} \quad \hat{\mathrm{A}}\,|\,b\,\rangle = b\,|\,b\,\rangle; \quad \text{тогда} \quad \langle\,a\,|b\,\rangle = \delta(a,\,b). \tag{15}$$

Сверткой по a называется сумма по всем собственным числам $a \in C \cup D$:

$$\underbrace{A(a)\,B(a)}_{\text{свертка}} \triangleq \sum_{a\in D} A(a)\,B(a) + \int_{a\in C} A(a)\,B(a)\,da; \quad \delta(a,\,\underbrace{b)\,F(b}) = F(a). \tag{16}$$

Условие полноты ортонормированной системы состояний $|\,a\,\rangle$:

$$\hat{\mathbb{1}} = |\,\underbrace{a\,\rangle\langle\,a}\,| = \sum_{a\in D} |\,a\,\rangle\langle\,a\,| + \int_{a\in C} |\,a\,\rangle\langle\,a\,|\,da. \tag{17}$$

Разложение оператора $\hat{\mathrm{V}}$ по полному ортонормированному базису:

$$\hat{\mathrm{V}} = |\,\underbrace{a\,\rangle\langle\,a}_{\hat{\mathbb{1}}}\,|\,\hat{\mathrm{V}}\,|\,\underbrace{b\,\rangle\langle\,b}_{\hat{\mathbb{1}}}\,|, = |\,\underbrace{a\,\rangle\,\hat{\mathrm{V}}_a}\,\underbrace{{}_b\langle\,b}\,|, \qquad \text{где} \qquad a,\,b \in C \cup D. \tag{18}$$

Разложение функции от оператора по его собственным состояниям:

$$f(\hat{\mathrm{A}}) = |\,\underbrace{a\,\rangle\,f(a)\,\langle\,a}\,|, \qquad \text{где} \qquad \hat{\mathrm{A}}\,|\,a\,\rangle = a\,|\,a\,\rangle, \quad a \in C \cup D. \tag{19}$$

2.1.3 Независимые состояния

Независимые состояния — это состояния не взаимодействующих между собой систем, либо состояния одной и той же системы в независимых экспериментах. При вычислении статистических средних, полных вероятностей, времен жизни и других величин бывает необходимо найти вклад нескольких независимых состояний. Амплитуды таких состояний не интерферируют, поэтому их вклады вычисляют по отдельности, а затем выполняют суммирование, усреднение и т. п.

2.1.4 Непрерывный предел

Если дискретный спектр достаточно плотный, при вычислении удобно перейти от сумм к интегралам. Это называется *непрерывным пределом.*

Пусть в области $M \subset D$ функция $f(a)$ меняется не слишком быстро. Тогда сумму по состояниям $a \in M$ можно приблизить интегралом

$$\sum_{a\in M} f(a) \approx \int_M f(a)\,\rho(a)\,da. \tag{20}$$

Плотность состояний $\rho(a)$ определяет число состояний (число собственных значений) в интервале $(a,\, a+da)$:

$$dN(a,\, a+da) = \rho(a)\,da, \qquad \text{где, по предположению,} \qquad dN \gg 1. \tag{21}$$

Обратите внимание, что в отличие от свертки здесь суммирование может идти не по всему спектру. Кроме того, в интеграле нужно учитывать плотность состояний.

2.2 Соотношение неопределенностей

Дисперсия (среднее квадратичное отклонение) величины для состояния $|\,\psi\,\rangle$:

$$\langle\,(\Delta V)^2\,\rangle_\psi = \langle\,\psi\,|\left(\hat{\mathrm{V}} - \langle\,V\,\rangle_\psi\right)^2|\,\psi\,\rangle = \langle\,V^2\,\rangle_\psi - \langle\,V\,\rangle_\psi^2. \tag{22}$$

Принцип неопределенностей Гейзенберга. Если $[\hat{\mathrm{A}},\,\hat{\mathrm{B}}] = i\,\hat{\mathrm{C}} \neq 0$, то $\forall|\,\psi\,\rangle$,

$$\langle\,(\Delta A)^2\,\rangle_\psi \langle\,(\Delta B)^2\,\rangle_\psi \geqslant \frac{1}{4}\langle\,C\,\rangle_\psi^2. \tag{23a}$$

В частности, координата и импульс не коммутируют, $[\hat{\mathrm{p}}_i,\,\hat{\mathrm{x}}_j] = -i\hbar\,\delta_{ij}$, поэтому $\forall|\,\psi\,\rangle$

$$\langle\,(\Delta p_i)^2\,\rangle_\psi \langle\,(\Delta x_j)^2\,\rangle_\psi \geqslant \frac{\hbar^2}{4}\,\delta_{ij}. \tag{23b}$$

2.3 Волновая функция, вероятности и средние

2.3.1 Общий случай

Пусть собственные состояния $|\,a\,\rangle$ эрмитова оператора $\hat{\mathrm{A}}$ образуют полный базис. Волновая функция $\psi(a)$ состояния $|\,\psi\,\rangle$ в a-представлении определена на спектре $\hat{\mathrm{A}}$. Связь состояния с волновой функцией:

$$\psi(a) = \langle\,a\,|\psi\,\rangle \qquad \text{и} \qquad \psi^*(a) = \langle\,\psi\,|a\,\rangle, \qquad \text{причем} \qquad a \in C \cup D. \tag{24}$$

Вероятности наблюдения значения $a \in D$ или значений в интервале $(a,\, a+da) \subset C$, для состояния $|\,\psi\,\rangle$ равны

$$W(a) \;=\; |\psi(a)|^2, \qquad \text{для} \qquad a \in D; \tag{25a}$$

$$dW(a,\, a+da) \;=\; |\psi(a)|^2\,da, \qquad \text{для} \qquad a \in C. \tag{25b}$$

Волновая функция $\psi(a)$ однозначно определяет состояние $|\,\psi\,\rangle$, см. (16):

$$|\,\psi\,\rangle = |\,\underbrace{a\,\rangle\langle\,a}_{\hat{\mathbb{1}}}\,|\psi\,\rangle = |\,\underbrace{a\,\rangle\,\psi(a)} \quad \text{и} \quad \langle\,\psi\,| = \langle\,\psi\,|\,\underbrace{a\,\rangle\langle\,a}_{\hat{\mathbb{1}}}\,| = \psi^*\underbrace{(a)\langle\,a}\,|. \tag{26}$$

Скалярное произведение состояний выражается через волновые функции,

$$\langle\,\psi\,|\chi\,\rangle = \langle\,\psi\,|\,\underbrace{a\,\rangle\langle\,a}_{a}\,|\chi\,\rangle = \psi^*\underbrace{(a)\,\chi(a)}. \tag{27}$$

Действие оператора на волновую функцию в a-представлении:

$$\hat{\mathrm{V}}\,\psi(a) \triangleq \langle\,a\,|\,\hat{\mathrm{V}}\,\psi\,\rangle = \langle\,a\,|\,\hat{\mathrm{V}}\,|\,\underbrace{\tilde{a}\,\rangle\langle\,\tilde{a}}_{\hat{\mathbb{1}}}\,|\psi\,\rangle = \langle\,a\,|\,\hat{\mathrm{V}}\,|\,\underbrace{\tilde{a}\,\rangle\,\psi(\tilde{a})}. \tag{28}$$

Среднее от оператора для состояния, заданного волновой функцией:

$$\langle\,V\,\rangle_\psi = \langle\,\psi\,|\,\hat{\mathrm{V}}\,\psi\,\rangle = \langle\,\psi\,|\,\underbrace{a\,\rangle\langle\,a}_{\hat{\mathbb{1}}}\,|\,\hat{\mathrm{V}}\,\psi\,\rangle = \psi^*\underbrace{(a)\;\hat{\mathrm{V}}\,\psi(a)}. \tag{29}$$

2.3.2 Дискретный спектр: матричное представление

Если система имеет только дискретный спектр, $C = \varnothing$, свертки превращаются в суммы. Волновые функции кет-векторов становятся (возможно, бесконечными) вектор-столбцами:

$$|\,\psi\,\rangle \to \boldsymbol{\psi} = \begin{pmatrix} \psi^1 \\ \psi^2 \\ \vdots \end{pmatrix}; \quad \psi^i = \langle\,i\,|\psi\,\rangle, \quad \text{где } |\,i\,\rangle \text{ — } i\text{-е состояние.} \tag{30a}$$

Бра-векторам соответствуют эрмитово-сопряженные вектор-строки:

$$\langle\,\psi\,| \to \boldsymbol{\psi}^\dagger = (\psi_1^*,\,\psi_2^*,\,\ldots)\,, \qquad \text{где} \qquad \psi_i^* = \langle\,\psi\,|i\,\rangle. \tag{30b}$$

Обратный переход (по повторяющимся индексам идет суммирование):

$$\langle\,\psi\,| = \psi_i^*\langle\,i\,|; \qquad |\,\psi\,\rangle = |\,i\,\rangle\psi^i; \qquad \langle\,\psi\,|\chi\,\rangle = \boldsymbol{\psi}^\dagger\,\boldsymbol{\chi} = \psi_i^*\,\chi^i. \tag{30c}$$

Операторам соответствуют матрицы, составленные из матричных элементов оператора $\hat{\mathrm{V}}$ (отсюда название):

$$\hat{\mathrm{V}} \to \mathcal{V} = \begin{pmatrix} V_1^1 & V_2^1 & \cdots \\ V_1^2 & V_2^2 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \qquad \text{где} \qquad V_k^i = \langle\,i\,|\,\hat{\mathrm{V}}\cdot k\,\rangle. \tag{31}$$

Матрицы действуют на вектор-столбцы по обычным правилам:

$$(\mathcal{V}\boldsymbol{\psi})^i = V_k^i\psi^k \qquad \text{и} \qquad \langle\,\psi\,|\,\hat{\mathrm{V}}\,\chi\,\rangle = \boldsymbol{\psi}^\dagger\mathcal{V}\boldsymbol{\chi} = \psi_i^*V_k^i\chi^k. \tag{32}$$

Матрица произведения операторов равна произведению соответствующих матриц:

$$\hat{\mathrm{A}}\,\hat{\mathrm{B}} \to \mathcal{AB} = \begin{pmatrix} A_i^1B_1^i & A_i^1B_2^i & \cdots \\ A_i^2B_1^i & A_i^2B_2^i & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \tag{33}$$

2.3.3 Непрерывный спектр: интегральные операторы (*)

Если, напротив, оператор $\hat{\mathrm{A}}$ имеет только непрерывный спектр, $D = \varnothing$, то свертку следует понимать как интегрирование (см. (24), (27)):

$$\langle \psi | \chi \rangle = \langle \psi | \underbrace{a \rangle \langle a}_{\hat{\mathbb{1}}} | \chi \rangle = \psi^*(\underbrace{a) \chi(a}) = \int_C da\, \psi^*(a) \chi(a). \tag{34}$$

При этом роль матриц переходит к интегральным операторам — «матрицам с непрерывными индексами».

Интегральный оператор $\hat{\mathcal{V}}$ определяется своим *ядром* $\mathcal{V}(a, b)$. Он действует на функции следующим образом, см. (27):

$$\forall f(a), \quad (\hat{\mathcal{V}} f)(a) = \mathcal{V}(a, \underbrace{b) f(b}_{b}) = \int_C db\, \mathcal{V}(a, b)\, f(b), \quad \text{где} \quad \mathcal{V}(a, b) = \langle a | \hat{\mathrm{V}} \cdot b \rangle. \tag{35}$$

Матричные элементы операторов между произвольными состояниями

$$V_{\psi\chi} = \langle \psi | \hat{\mathrm{V}} \chi \rangle = \psi^*(\underbrace{a) \mathcal{V}(a}_{a}, \underbrace{b) \chi(b}_{b}) = \int_C da\, db\, \psi^*(a)\, \mathcal{V}(a, b)\, \chi(b). \tag{36}$$

Пример: К счастью, иногда операторы «забывают» об интегральном характере. Интегральные ядра операторов $\hat{\mathrm{x}}$ и $\hat{\mathrm{p}}$ в координатном представлении выглядят необычно:

$$\mathcal{X}(x, y) = x\delta(x - y), \qquad (\hat{\mathrm{x}}\, \psi)(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dy\, \mathcal{X}(x, y)\, \psi(y); \tag{37a}$$

$$\mathcal{P}(x, y) = -i\hbar\delta'(x - y), \qquad (\hat{\mathrm{p}}\, \psi)(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dy\, \mathcal{P}(x, y)\, \psi(y). \tag{37b}$$

Однако на волновые функции они действуют привычным образом, см. раздел 3.3:

$$(\hat{\mathrm{x}}\, \psi)(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dy\, x\delta(x - y)\psi(y) = x\psi(x). \tag{38a}$$

$$(\hat{\mathrm{p}}\, \psi)(x) = -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} dy\, \delta'(x - y)\psi(y) = -i\hbar\psi'(x). \tag{38b}$$

2.3.4 Преобразование волновых функций непрерывной переменной

Пусть две физические величины связаны формулой $b = f(a)$ (например кинетическая энергия $T = \frac{p^2}{2m}$ однозначно зависит от импульса). Переход из a- в b-представление сохраняет вероятность. Поэтому согласно (25) в непрерывном спектре (т. е. когда $a \in C_a$ и $b \in C_b$):

$$dW = |\psi(a)|^2\, |da| = |\psi(b)|^2\, |db|, \qquad \text{причем} \qquad db = f'(a)\, da. \tag{39}$$

Преобразования волновой функции $\psi(a)$ при переопределении непрерывной переменной:

$$\psi(b) = \frac{1}{\sqrt{|f'(a)|}}\, \psi(a). \tag{40}$$

2.3.5 Оператор пространственной инверсии, четность

Оператор инверсии $\hat{\mathrm{I}}$ (или $\hat{\mathrm{P}}$) изменяет компоненты радиус – вектора (координаты точки) на противоположные. При этом часть векторов (истинные, или полярные) также меняет знак[2].

Действие $\hat{\mathrm{I}}$ на собственные состояния операторов координаты $\hat{\mathbf{r}}$, импульса $\hat{\mathbf{p}}$ и произвольного *истинно векторного* оператора $\hat{\mathbf{g}}$:

$$\hat{\mathrm{I}}\,|\,\mathbf{r}\,\rangle = |\,-\mathbf{r}\,\rangle, \qquad \hat{\mathrm{I}}\,|\,\mathbf{p}\,\rangle = |\,-\mathbf{p}\,\rangle, \qquad \hat{\mathrm{I}}\,|\,\mathbf{g}\,\rangle = |\,-\mathbf{g}\,\rangle. \tag{41a}$$

Действие $\hat{\mathrm{I}}$ на волновые функции в $\mathbf{r}$-, $\mathbf{p}$- и $\mathbf{g}$-представлениях:

$$\hat{\mathrm{I}}\,\psi(\mathbf{x}) = \psi(-\mathbf{x}); \qquad \hat{\mathrm{I}}\,\psi(\mathbf{p}) = \psi(-\mathbf{p}); \qquad \hat{\mathrm{I}}\,\psi(\mathbf{g}) = \psi(-\mathbf{g}); \tag{41b}$$

Свойства оператора инверсии:

$$\hat{\mathrm{I}}^{\,2} = \mathbb{1}; \qquad \{\hat{\mathrm{I}},\, \hat{\mathbf{r}}\} = \hat{\mathrm{I}}\,\hat{\mathbf{r}} + \hat{\mathbf{r}}\,\hat{\mathrm{I}} = 0; \qquad \text{и} \qquad \{\hat{\mathrm{I}},\, \hat{\mathbf{p}}\} = 0; \quad \{\hat{\mathrm{I}},\, \hat{\mathbf{g}}\} = 0. \tag{42}$$

Из $\hat{\mathrm{I}}^{\,2} = \hat{\mathbb{1}}$ следует, что собственные числа оператора инверсии (*четность* состояния) принимают значения $P_{1,\,2} = \pm 1$.

3 Уравнение Шредингера

3.1 Общий случай

3.1.1 Зависимость состояний от времени

Эволюция состояний определяется *нестационарным* уравнением Шредингера

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\,\psi(t)\,\rangle = \hat{\mathrm{H}}(t)|\,\psi(t)\,\rangle \quad \text{откуда следует, что} \quad -\,i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle\,\psi(t)\,| = \langle\,\psi(t)\,|\,\hat{\mathrm{H}}(t). \tag{43}$$

Разложение состояний по не зависящему от времени базису $|\,a\,\rangle$ дает уравнение Шредингера для волновых функций, см. (24),

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\,\langle\,a\,|\psi(t)\,\rangle = \langle\,a\,|\,\hat{\mathrm{H}}(t)|\,\psi(t)\,\rangle, \qquad \text{и} \qquad i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(a,\,t) = \hat{\mathrm{H}}(t)\,\psi(a,\,t). \tag{44a}$$

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\,\langle\,\psi(t)\,|a\,\rangle = \langle\,\psi(t)\,|\,\hat{\mathrm{H}}(t)|\,a\,\rangle, \qquad \text{и} \qquad -i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi^{*}(a,\,t) = \Big(\hat{\mathrm{H}}(t)\,\psi(a,\,t)\Big)^{*}. \tag{44b}$$

3.1.2 Зависимость физических величин от времени

Оператор скорости изменения физической величины $\hat{\dot{\mathrm{A}}}$, определение и вид:

$$\frac{d}{dt}\langle\,A(t)\,\rangle_{\psi} \triangleq \langle\,\hat{\dot{\mathrm{A}}}(t)\,\rangle_{\psi}, \qquad \text{где} \qquad \hat{\dot{\mathrm{A}}}(t) = \frac{\partial\hat{\mathrm{A}}(t)}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}[\hat{\mathrm{H}},\,\hat{\mathrm{A}}(t)]. \tag{45}$$

[2] Векторное произведение полярных векторов является аксиальным вектором (псевдовектором), то есть не изменяется при инверсии.

3.1.3 Оператор эволюции

Решения уравнения Шредингера линейно зависят от начальных условий, и могут быть выражены через *оператор эволюции* $\hat{\mathrm{S}}$:

$$|\,\psi(t)\,\rangle = \hat{\mathrm{S}}(t,\,t_0)\,|\,\psi(t_0)\,\rangle \qquad \text{и} \qquad \langle\,\psi(t)\,| = \langle\,\psi(t_0)\,|\;\hat{\mathrm{S}}^{+}(t,\,t_0). \tag{46}$$

Он удовлетворяет уравнениям:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\,\hat{\mathrm{S}}(t,\,t') = \hat{\mathrm{H}}(t)\,\hat{\mathrm{S}}(t,\,t'), \qquad i\hbar\frac{\partial}{\partial t'}\,\hat{\mathrm{S}}(t,\,t') = -\,\hat{\mathrm{S}}(t,\,t')\,\hat{\mathrm{H}}(t'). \tag{47}$$

(*) Из (46) следует закон эволюции волновой функции в a-представлении:

$$\psi(a,\,t) = \langle\,a\,|\,\hat{\mathrm{S}}(t,\,t_0)|\,\underbrace{a'\,\rangle\langle\,a'}_{}\,|\,\psi(t_0)\,\rangle = \mathcal{S}(a,\,t;\,\underbrace{a',\,t_0)\,\psi(a'}_{},\,t_0). \tag{48}$$

3.2 Стационарное уравнение Шредингера, $\hat{\mathrm{H}} = const$

При $\hat{\mathrm{H}} = const$ собственные состояния и собственные числа Гамильтониана не зависят от времени. Они определяются стационарным уравнением Шредингера:

$$\hat{\mathrm{H}}\,|\,\psi_E\,\rangle = E|\,\psi_E\,\rangle, \qquad \text{и} \qquad \langle\,\psi_E\,|\,\hat{\mathrm{H}} = E\langle\,\psi_E\,|. \tag{49}$$

Оператор эволюции при $\hat{\mathrm{H}} = const$:

$$\hat{\mathrm{S}}(t,\,t_0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\,\hat{\mathrm{H}}(t-t_0)\right), \quad \text{причем} \quad \forall\tau, \quad \hat{\mathrm{S}}(t,\,\tau)\,\hat{\mathrm{S}}(\tau,\,t_0) = \hat{\mathrm{S}}(t,\,t_0). \tag{50}$$

(*) В силу (47) последнее верно при $\hat{\mathrm{H}} \neq const$.
Если начальное состояние чистое (собственное), $|\,\psi(t_0)\,\rangle = |\,\psi_E\,\rangle$, то

$$\begin{aligned}
|\,\psi_E(t)\,\rangle &= \hat{\mathrm{S}}(t,\,t_0)\,|\,\psi_E(t_0)\,\rangle = \exp-\frac{iE(t-t_0)}{\hbar}|\,\psi_E\,\rangle; \\
\langle\,\psi_E(t)\,| &= \langle\,\psi(t_0)\,|\;\hat{\mathrm{S}}^{+}(t,\,t_0) = \langle\,\psi_E\,|\;\exp\frac{iE(t-t_0)}{\hbar}.
\end{aligned}$$

Если начальное состояние смешанное, $|\,\psi(t_0)\,\rangle = c(\underbrace{E)\,|\,\psi_E}_{}\,\rangle$, то

$$\begin{aligned}
|\,\psi(t)\,\rangle &= \underbrace{c(E)\;\exp-\frac{iE(t-t_0)}{\hbar}|\,\psi_E}_{}\,\rangle, \\
\langle\,\psi(t)\,| &= c^{*}\underbrace{(E)\;\exp\quad\frac{iE(t-t_0)}{\hbar}\,\langle\,\psi_E\,|}_{}
\end{aligned}$$

3.3 Координатное представление

Операторы координаты и импульса (сравните с (38)):

$$\hat{\mathbf{x}} = \mathbf{x} \quad \text{и} \quad \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\boldsymbol{\nabla}; \qquad \text{причем} \qquad [\hat{\mathrm{p}}_j,\,\hat{\mathrm{x}}_k] = -i\hbar\delta_{jk}. \tag{51}$$

Гамильтониан и уравнение Шредингера для частицы (U — потенциал).

$$\hat{\mathrm{H}} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + U(\mathbf{x},\, t), \qquad\qquad i\hbar\frac{d}{dt}\,\psi(\mathbf{x},\, t) = -\frac{\hbar^2\Delta}{2m}\,\psi(\mathbf{x},\, t) + U(\mathbf{x},\, t)\,\psi(\mathbf{x},\, t). \tag{52}$$

Волновая функция свободной частицы с импульсом $\mathbf{p}$ (в d – мерном пространстве):

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{x}) = \langle\, \mathbf{x}\,|\mathbf{p}\,\rangle = \frac{e^{i\mathbf{p}\,\mathbf{x}/\hbar}}{(2\pi\hbar)^{\frac{d}{2}}}. \tag{53}$$

Связь волновых функций частицы в x- и p-представлениях:

$$\psi(\mathbf{x},\, t) = \langle\, \mathbf{x}\,|\psi(t)\,\rangle \;=\; \langle\, \mathbf{x}\,|\underbrace{\,\mathbf{p}\,\rangle\langle\,\mathbf{p}\,}_{\iiint d^3\mathbf{p}}|\psi(t)\,\rangle = \iiint\limits_{\mathbb{R}^3_p} e^{i\mathbf{p}\,\mathbf{x}/\hbar}\psi(\mathbf{p},\, t)\,\frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^{3/2}}; \tag{54a}$$

$$\psi(\mathbf{p},\, t) = \langle\, \mathbf{p}\,|\psi(t)\,\rangle \;=\; \langle\, \mathbf{p}\,|\underbrace{\,\mathbf{x}\,\rangle\langle\,\mathbf{x}\,}_{\iiint d^3\mathbf{x}}|\psi(t)\,\rangle = \iiint\limits_{\mathbb{R}^3_x} e^{-i\mathbf{p}\,\mathbf{x}/\hbar}\psi(\mathbf{x},\, t)\,\frac{d^3\mathbf{x}}{(2\pi\hbar)^{3/2}}. \tag{54b}$$

3.3.1 Операторы сдвигов в координатном и импульсном пространствах

Операторы трансляции $\hat{\mathrm{T}}_{\mathbf{a}}$ и буста $\hat{\mathrm{B}}_{\mathbf{q}}$ сдвигают состояние частицы, как целое, в координатном или импульсном пространстве. Первый отвечает сдвигу начала отсчета на вектор $-\mathbf{a}$, а второй — переходу в систему, движущуюся со скоростью $\mathbf{v} = -\frac{\mathbf{q}}{m}$.

На собственные векторы операторов $\hat{\mathbf{x}}$ и $\hat{\mathbf{p}}$ они действуют так:

$$\hat{\mathrm{T}}_{\mathbf{a}}\,|\,\mathbf{x}\,\rangle = |\,\mathbf{x} + \mathbf{a}\,\rangle; \qquad \text{и} \qquad \hat{\mathrm{B}}_{\mathbf{q}}\,|\,\mathbf{p}\,\rangle = |\,\mathbf{p} + \mathbf{q}\,\rangle. \tag{55}$$

Операторы сдвигов выражаются через операторы импульса и координаты $\hat{\mathbf{x}}$ и $\hat{\mathbf{p}}$:

$$\hat{\mathrm{T}}_{\mathbf{a}} = \exp -\frac{i}{\hbar}(\mathbf{a},\, \hat{\mathbf{p}}). \qquad \text{и} \qquad \hat{\mathrm{B}}_{\mathbf{q}} = \exp\frac{i}{\hbar}(\mathbf{q},\, \hat{\mathbf{x}}); \tag{56}$$

Они не являются эрмитовыми, поскольку $\hat{\mathrm{T}}^+_{\mathbf{a}} = \hat{\mathrm{T}}_{-\mathbf{a}}$ и $\hat{\mathrm{B}}^+_{\mathbf{q}} = \hat{\mathrm{B}}_{-\mathbf{q}}$.

На волновые функции в x- и p-представлениях они действуют следующим образом:

$$\hat{\mathrm{T}}_{\mathbf{a}}\,\psi(\mathbf{x}) \triangleq \langle\, \mathbf{x}\,|\,\hat{\mathrm{T}}_{\mathbf{a}}\,\psi\,\rangle = \langle\, \hat{\mathrm{T}}^+_{\mathbf{a}}\cdot\mathbf{x}\,|\psi\,\rangle = \langle\, \mathbf{x} - \mathbf{a}\,|\psi\,\rangle = \psi(\mathbf{x} - \mathbf{a}); \tag{57a}$$

$$\hat{\mathrm{B}}_{\mathbf{q}}\,\psi(\mathbf{p}) \triangleq \langle\, \mathbf{p}\,|\,\hat{\mathrm{B}}_{\mathbf{q}}\,\psi\,\rangle = \langle\, \hat{\mathrm{B}}^+_{\mathbf{q}}\cdot\mathbf{p}\,|\psi\,\rangle = \langle\, \mathbf{p} - \mathbf{q}\,|\psi\,\rangle = \psi(\mathbf{p} - \mathbf{q}). \tag{57b}$$

3.3.2 Теорема Эренфеста

Применим формулу (45) к операторам координаты и импульса отдельной частицы:

$$\dot{\hat{\mathrm{x}}} \;=\; \frac{i}{\hbar}\left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^{\,2}}{2m},\, \mathbf{x}\right] = \frac{\hat{\mathbf{p}}}{m}; \tag{58a}$$

$$\dot{\hat{\mathrm{p}}} \;=\; \frac{i}{\hbar}\,[U(\mathbf{x},\, t),\, \hat{\mathbf{p}}] = -\boldsymbol{\nabla} U(\mathbf{x},\, t). \tag{58b}$$

Это значит, что в квантовой механике для средних верны уравнения Гамильтона:

$$\frac{d}{dt}\langle\, \mathbf{p}\,\rangle = -\langle\, \boldsymbol{\nabla} U(\mathbf{x},\, t)\,\rangle, \qquad \text{и} \qquad \frac{d}{dt}\langle\, \mathbf{x}\,\rangle = \frac{1}{m}\langle\, \mathbf{p}\,\rangle. \tag{59}$$

3.3.3 Сохранение вероятностей

Полная вероятность обнаружить квантовую систему определяется нормой состояния, $W = ||\psi||^2 = \langle\, \psi\, |\psi\, \rangle$. Для изолированной системы $W = const$.

Оператор эволюции (46) унитарный, то есть $\hat{\mathrm{S}}\,\hat{\mathrm{S}}^{+} = \hat{\mathrm{S}}^{+}\,\hat{\mathrm{S}} = \hat{\mathbb{1}}$. Это гарантирует сохранение вероятности в квантовой механике:

$$W(t) = \langle\, \psi(t)\, |\psi(t)\, \rangle = \langle\, \psi(t_0)\, |\; \hat{\mathrm{S}}^{+}(t,\, t_0)\; \hat{\mathrm{S}}(t,\, t_0)\, |\, \psi(t_0)\, \rangle = \langle\, \psi(t_0)\, |\psi(t_0)\, \rangle. \tag{60}$$

В координатном представлении сохранение вероятности выражается уравнением непрерывности:

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{x},\, t)}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j}(\mathbf{x},\, t) = 0. \tag{61}$$

Где пространственные плотность и поток вероятности определены так:

$$\rho(\mathbf{x},\, t) \;=\; |\psi(\mathbf{x},\, t)|^2, \tag{62a}$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{x},\, t) \;=\; -\frac{i\hbar}{2m}\left[\psi^*(\mathbf{x},\, t)\boldsymbol{\nabla}\psi(\mathbf{x},\, t) - \psi(\mathbf{x},\, t)\boldsymbol{\nabla}\psi^*(\mathbf{x},\, t)\right]. \tag{62b}$$

3.4 Представление Гейзенберга

Представление Гейзенберга $(\ldots_H)$ отличается от представления Шредингера $(\ldots_S)$ тем, что в Гейзенберговском представлении состояния не зависят от времени[3]. Зато, как наблюдаемые в классике, зависят от времени операторы.

Связь между представлениями определяет оператор эволюции (раздел 3.1.3)

$$|\, \psi(t)\, \rangle_H \;=\; |\, \psi(t_0)\, \rangle_S = const. \tag{63a}$$

$$\hat{\mathrm{A}}_H(t) \;=\; \hat{\mathrm{S}}^{+}(t,\, t_0)\, \hat{\mathrm{A}}_S(t)\, \hat{\mathrm{S}}(t,\, t_0), \tag{63b}$$

Зависимость Гейзенберговских операторов от времени задается уравнением (сравните с соотношением (45), выведенным в представлении Шредингера):

$$\frac{d\,\hat{\mathrm{A}}_H(t)}{dt} = \frac{\partial \hat{\mathrm{A}}_H(t)}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}\,[\hat{\mathrm{H}}_H(t),\, \hat{\mathrm{A}}_H(t)], \qquad \text{где} \qquad \hat{\mathrm{A}}_H(t_0) = \hat{\mathrm{A}}_S(t_0). \tag{64}$$

В классическом пределе это равенство переходит в известный в механике закон изменения величины $A(p,\, q,\, t)$:

$$\frac{dA(p,\, q,\, t)}{dt} = \frac{\partial A(p,\, q,\, t)}{\partial t} + \{H(p,\, q,\, t),\, A(p,\, q,\, t)\}\,. \tag{65}$$

Здесь $\{\ldots,\, \ldots\}$ — скобки Пуассона.

4 Гармонический осциллятор

Гамильтониан и обезразмеренные операторы длины и импульса:

$$\hat{\mathrm{H}} = \frac{\hat{\mathrm{p}}^2}{2m} + \frac{m\omega^2\,\hat{\mathrm{x}}^2}{2} = \frac{\hbar\omega}{2}\left(\frac{\hat{\mathrm{P}}^2}{2} + \frac{\hat{\mathrm{Q}}^2}{2}\right), \quad \text{где} \quad \hat{\mathrm{P}} = \hat{\mathrm{p}}\,/p_0 \quad \text{и} \quad \hat{\mathrm{Q}} = \hat{\mathrm{x}}\,/x_0. \tag{66}$$

[3] Два представления эквивалентны и дают одинаковые предсказания, причем каждое имеет свои преимущества.

Осцилляторные единицы — характерные масштабы длины и импульса:

$$x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}, \qquad \text{и} \qquad p_0 = \sqrt{\hbar m\omega}; \qquad x_0 \cdot p_0 = \hbar. \tag{67}$$

Поскольку $U(\pm\infty) = \infty$, спектр дискретный. Собственные состояния гамильтониана $|\,\mathfrak{n}\,\rangle$ и их энергия определяются номером уровня $n = 0,\, 1,\, \ldots$

$$\hat{\mathrm{H}}\,|\,\mathfrak{n}\,\rangle = \hbar\omega\left(\hat{\mathrm{n}} + \frac{1}{2}\right)|\,\mathfrak{n}\,\rangle = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)|\,\mathfrak{n}\,\rangle, \qquad \text{причем} \qquad \langle\,\mathfrak{m}\,|\mathfrak{n}\,\rangle = \delta_{mn}. \tag{68}$$

Повышающий и понижающий операторы $\hat{\mathrm{a}}^+$, $\hat{\mathrm{a}}$:

$$\hat{\mathrm{a}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\mathrm{Q}} + i\,\hat{\mathrm{P}}), \qquad \hat{\mathrm{a}}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\mathrm{Q}} - i\,\hat{\mathrm{P}}), \qquad \text{причем} \qquad [\hat{\mathrm{a}}^+,\, \hat{\mathrm{a}}] = 1. \tag{69}$$

Оператор номера уровня $\hat{\mathrm{n}} = \hat{\mathrm{a}}^+\,\hat{\mathrm{a}}$ и его коммутационные свойства:

$$\hat{\mathrm{n}}\;|\,\mathfrak{n}\,\rangle = n|\,\mathfrak{n}\,\rangle; \qquad [\hat{\mathrm{n}},\, \hat{\mathrm{a}}] = -\,\hat{\mathrm{a}}, \qquad [\hat{\mathrm{n}},\, \hat{\mathrm{a}}^+] = \hat{\mathrm{a}}^+\,. \tag{70}$$

Матричные элементы повышающего и понижающего операторов,

$$\langle\,\mathfrak{m}\,|\,\hat{\mathrm{a}}\cdot\mathfrak{n}\,\rangle = \delta_{m\,n-1}\sqrt{n} \qquad \text{и} \qquad \langle\,\mathfrak{m}\,|\,\hat{\mathrm{a}}^+\cdot\mathfrak{n}\,\rangle = \delta_{m\,n+1}\sqrt{n+1}. \tag{71}$$

Понижающий оператор «уничтожает» основное состояние, $|\,\hat{\mathrm{a}}\cdot 0\,\rangle = 0$. Поэтому волновая функция в Q-представлении удовлетворяет уравнению

$$\hat{\mathrm{a}}\,\psi_0(Q) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(Q + \frac{d}{dQ}\right)\psi_0(Q) = 0, \qquad \text{откуда} \qquad \psi_0(Q) \propto e^{-Q^2/2}. \tag{72}$$

Волновые функции выражаются через полиномы Эрмита $H_n(Q)$:

$$\psi_n(Q) = \langle\,Q\,|\mathfrak{n}\,\rangle = (2^n n!\sqrt{\pi})^{-1/2}\,H_n(Q)\,e^{-Q^2/2}, \tag{73}$$

где

$$H_n(Q) = (-1)^n e^{Q^2}\frac{d^n}{dx^n}e^{-Q^2}; \quad H_0(Q) = 1, \quad H_1(Q) = 2Q,\, \ldots \tag{74}$$

Гамильтониан коммутирует с оператором инверсии, $\left[\hat{\mathrm{H}},\, \hat{\mathrm{I}}\right] = 0$; состояния и волновые функции имеют определенную четность:

$$\hat{\mathrm{I}}\,|\,\mathfrak{n}\,\rangle = (-1)^n|\,\mathfrak{n}\,\rangle, \qquad \text{и} \qquad \hat{\mathrm{I}}\,\psi_n(Q) = (-1)^n\psi_n(Q). \tag{75}$$

5 Орбитальный момент

5.1 Основные уравнения

Оператор углового момента частицы:

$$\hat{\mathbf{L}} = [\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}] = \hbar\cdot\hat{\mathbf{l}}; \qquad \text{или, в } x\text{-представлении,} \qquad \hat{\mathrm{l}}_j = -i\varepsilon_{jkl}\,r_k\,\partial_l. \tag{76}$$

Основные коммутаторы:

$$\left[\hat{\mathbf{l}}^2,\, \hat{\mathbf{l}}\right] = 0; \quad \left[\hat{\mathrm{l}}_i,\, \hat{\mathrm{l}}_j\right] = i\varepsilon_{ijk}\,\hat{\mathrm{l}}_k; \quad \left[\hat{\mathrm{l}}_i,\, \hat{\mathrm{x}}_j\right] = i\varepsilon_{ijk}\,\hat{\mathrm{x}}_k; \quad \left[\hat{\mathrm{l}}_i,\, \hat{\mathrm{p}}_j\right] = i\varepsilon_{ijk}\,\hat{\mathrm{p}}_k\,. \tag{77}$$

Полный набор включает две одновременно измеримые величины: $\mathbf{l}^2$ и $m = l_z$. Полный набор собственных состояний операторов момента $\hat{\mathbf{l}}^2$ и $\hat{\mathrm{l}}_z$:

$$\left\{ \begin{array}{lclcl} \hat{\mathbf{l}}^2|\,l,\,m\,\rangle & = & l(l+1)|\,l,\,m\,\rangle, & \text{где} & l = 0,\,1,\,\ldots \\ \hat{\mathrm{l}}_z\,|\,l,\,m\,\rangle & = & m|\,l,\,m\,\rangle, & \text{и} & m = 0,\,\pm 1,\,\ldots,\,\pm l. \end{array} \right. \tag{78a}$$

Оператор $\hat{\mathbf{l}}$ — аксиальный вектор (см. сноску на стр. 10), т. е. $[\hat{\mathbf{l}},\,\hat{\mathrm{I}}] = 0$. Четность собственных состояний зависит от величины l:

$$\hat{\mathrm{I}}\,|\,l,\,m\,\rangle = (-1)^l|\,l,\,m\,\rangle. \tag{79}$$

Повышающий и понижающий операторы: $\hat{\mathrm{l}}_\pm = \hat{\mathrm{l}}_x \pm i\,\hat{\mathrm{l}}_y$;

$$\hat{\mathrm{l}}_x = \frac{1}{2}(\hat{\mathrm{l}}_+ + \hat{\mathrm{l}}_{)}, \qquad \text{и} \qquad \hat{\mathrm{l}}_y = \frac{1}{2i}(\hat{\mathrm{l}}_+ - \hat{\mathrm{l}}_-); \tag{80a}$$

$$\hat{\mathbf{l}}^2 = \hat{\mathrm{l}}_z^2 + \hat{\mathrm{l}}_\mp\,\hat{\mathrm{l}}_\pm \pm \hat{\mathrm{l}}_z = \hat{\mathrm{l}}_z^2 + \frac{\hat{\mathrm{l}}_+\,\hat{\mathrm{l}}_+ + \hat{\mathrm{l}}_-\,\hat{\mathrm{l}}_+}{2}. \tag{80b}$$

Коммутационные соотношения:

$$\left[\hat{\mathrm{l}}_z,\, \hat{\mathrm{l}}_\pm\right] = \pm\,\hat{\mathrm{l}}_\pm; \qquad \left[\hat{\mathrm{l}}_+,\, \hat{\mathrm{l}}_-\right] = 2\,\hat{\mathrm{l}}_z; \qquad \hat{\mathrm{l}}_+ = (\hat{\mathrm{l}}_-)^+. \tag{81}$$

5.2 Матричные элементы операторов момента

$$\langle\, l',\, m'\,|\,\hat{\mathbf{l}}^2\,|\,l,\,m\,\rangle = l(l+1)\delta_{l',\,l}\,\delta_{m,\,m'}; \tag{82a}$$

$$\langle\, l',\, m'\,|\,\hat{\mathrm{l}}_z\,|\,l,\,m\,\rangle = m\,\delta_{l',\,l}\,\delta_{m,\,m'}; \tag{82b}$$

$$\langle\, l',\, m'\,|\,\hat{\mathrm{l}}_+\,|\,l,\,m\,\rangle = \sqrt{l(l+1) - m(m+1)}\,\delta_{l',\,l}\,\delta_{m',\,m+1}; \tag{82c}$$

$$\langle\, l',\, m'\,|\,\hat{\mathrm{l}}_-\,|\,l,\,m\,\rangle = \sqrt{l(l+1) - m(m-1)}\,\delta_{l',\,l}\,\delta_{m',\,m-1}. \tag{82d}$$

5.3 Сферические функции

Сферические функции $Y_l^{(m)}(\theta,\,\varphi) = \langle\,\theta,\,\varphi\,|l,\,m\,\rangle$ — это представление собственных состояний операторов $\hat{\mathbf{l}}^2$, $\hat{\mathrm{l}}_z$ в сферических координатах[4]. Они являются собственными функциями операторов (здесь $\mathbf{r} = (r\sin\theta\cos\phi,\, r\sin\theta\sin\phi,\, r\cos\theta)$):

$$\hat{\mathbf{l}}^2_{Sph} = -\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}; \qquad \hat{\mathrm{l}}_z^{Sph} = -i\frac{\partial}{\partial\varphi}. \tag{83a}$$

$$\hat{\mathbf{l}}^2_{Sph}\,Y_l^{(m)}(\theta,\,\varphi) = l(l+1)\,Y_l^{(m)}(\theta,\,\varphi); \qquad \hat{\mathrm{l}}_z^{Sph}\,Y_l^{(m)}(\theta,\,\varphi) = m\,Y_l^{(m)}(\theta,\,\varphi). \tag{83b}$$

Четность сферических функций определяется значением l, см. (79):

$$\hat{\mathrm{I}}\,Y_l^{(m)}(\theta,\,\varphi) = Y_l^{(m)}(-\mathbf{n}) = (-1)^l\,Y_l^{(m)}(\theta,\,\varphi), \qquad \text{где } \mathbf{n} = \tfrac{\mathbf{r}}{r}. \tag{84}$$

[4]Определения сферических функций в разных источниках могут отличаться знаками или фазовыми множителями.

5.3.1 Сферические функции для $l = 0,\, 1$.

Угловые зависимости сферических функций разделяются: $Y_l^{(m)}(\theta,\, \varphi) = e^{im\varphi}\, \Theta_l^{(m)}(\theta)$. При $l = 0,\, 1$, сферические функции равны:

$$Y_0^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \qquad Y_1^{(0)} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta, \qquad Y_1^{(\pm 1)} = \pm\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{\pm i\varphi}. \tag{85}$$

5.3.2 Построение сферических функций (*)

Соотношения (82) позволяют найти сферические функции для любых l и m Вначале нужно решить систему уравнений, аналогичную соотношению (72) для гармонического осциллятора. Поскольку $\hat{\mathrm{l}}_- \,|\, l,\, -l\,\rangle = 0$, в координатном пространстве функция $Y_l^{(-l)}(\theta,\, \varphi)$ удовлетворяет уравнениям:

$$\hat{\mathrm{l}}_-^{Sph}\, Y_l^{(-l)}(\theta,\, \varphi) \;=\; -e^{-i\varphi}\left(\frac{\partial}{\partial\theta} - i\cot\theta\,\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) Y_l^{(-l)}(\theta,\, \varphi) = 0; \tag{86a}$$

$$\hat{\mathrm{l}}_z^{Sph}\, Y_l^{(-l)}(\theta,\, \varphi) \;=\; -i\frac{\partial}{\partial\varphi}\, Y_l^{(-l)}(\theta,\, \varphi) = -l\, Y_l^{(-l)}(\theta,\, \varphi). \tag{86b}$$

Далее, последовательно действуя оператором $\hat{\mathrm{l}}_+^{Sph} = e^{i\varphi}\,(\partial_\theta + i\cot\theta\,\partial_\varphi)$, получаем функции для других m.

5.4 Оператор конечных вращений

Этот оператор отвечает за изменения состояний и всех наблюдаемых векторных и тензорных величин при пространственных поворотах системы. Он очень похож на операторы сдвига и буста из раздела 3.3.1.

Оператор $\hat{\mathrm{R}}_{\mathbf{n}}(\alpha)$ поворота вокруг оси $\mathbf{n}$ на угол α можно выразить через оператор углового момента $\hat{\mathbf{l}}$. Так же как операторы сдвигов, он не эрмитов:

$$\hat{\mathrm{R}}_{\mathbf{n}}(\alpha) = \exp -i\alpha(\mathbf{n},\, \hat{\mathbf{l}}), \qquad \text{причем} \qquad \hat{\mathrm{R}}^+{}_{\mathbf{n}}(\alpha) = \hat{\mathrm{R}}_{\mathbf{n}}(-\alpha). \tag{87}$$

В координатном представлении оператор поворота вокруг оси z действует на волновую функцию так:

$$\hat{\mathrm{R}}_{0z}(\alpha)\, \psi(\varphi) = \langle\, \varphi \,|\, \hat{\mathrm{R}}_{0z}(\alpha)\cdot\psi\,\rangle = \langle\, \hat{\mathrm{R}}^+{}_{0z}(\alpha)\cdot\varphi\,|\psi\,\rangle = \langle\, \varphi - \alpha\,|\psi\,\rangle = \psi(\varphi - \alpha). \tag{88}$$

6 Теория спина Паули

6.1 Матрицы Паули

Матрицы Паули и единичная матрица $\mathbf{1}$:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{89}$$

Произведение, коммутатор и антикоммутатор матриц Паули:

$$\sigma_i\sigma_j = \delta_{ij}\cdot\mathbf{1} + i\,\varepsilon_{ijk}\,\sigma_k; \qquad [\sigma_i,\, \sigma_j] = 2i\,\varepsilon_{ijk}\,\sigma_k; \qquad \{\sigma_i,\, \sigma_j\} = 2\delta_{ij}\cdot\mathbf{1}. \tag{90}$$

Формула Эйлера для матриц Паули ($\mathbf{n}$ — единичный вектор):

$$\exp(i\,\varphi\,(\mathbf{n},\, \boldsymbol{\sigma})) = \cos\varphi\cdot\mathbf{1} + i\sin\varphi\cdot(\mathbf{n},\, \boldsymbol{\sigma}). \tag{91}$$

6.2 Оператор спина

Оператор спина ($\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x,\, \sigma_y,\, \sigma_z)$):

$$\hat{\mathbf{S}} = \hbar \cdot \hat{\mathbf{s}} = \frac{\hbar}{2} \cdot \boldsymbol{\sigma}, \qquad \text{причем} \qquad \hat{\mathbf{S}}^2 = \frac{3}{4} \cdot \mathbf{1}. \tag{92}$$

Спиновые функции:

$$\chi_{+1/2} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \equiv \alpha \equiv |+\rangle \qquad \text{для} \qquad \langle \mathrm{S}_z \rangle = \quad \hbar/2; \tag{93}$$

$$\chi_{-1/2} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \equiv \beta \equiv |-\rangle \qquad \text{для} \qquad \langle \mathrm{S}_z \rangle = -\hbar/2. \tag{94}$$

Вектор поляризации (направление спина)

$$\mathbf{P} = \langle \mathbf{P} \rangle_\chi = \langle\, \chi \,|\boldsymbol{\sigma}|\, \chi \,\rangle; \qquad \text{причем} \qquad \forall \langle\, \chi \,|, \quad \mathbf{P}^2 = 1. \tag{95}$$

Оператор конечных вращений $\hat{\mathrm{R}}_{\mathbf{n}}^{Spin}(\alpha)$, действуя на состояние $|\, \chi \,\rangle$, поворачивает вектор поляризации вокруг направления $\mathbf{n}$ на угол α. Формула аналогична (87):

$$\hat{\mathrm{R}}_{\mathbf{n}}^{Spin}(\alpha) = \exp(-i\, \alpha\, (\mathbf{n},\, \hat{\mathbf{s}})) = \exp(-\frac{i\, \alpha}{2}\, (\mathbf{n},\, \boldsymbol{\sigma})). \tag{96}$$

7 Задача двух тел.

7.1 Разделение переменных

В задаче о свободном движении двух тел с парным взаимодействием $U(\mathbf{r}_1,\, \mathbf{r}_2) = U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ переменные разделяются так же, как в классическом случае:

$$\hat{\mathrm{H}} = -\frac{\hbar^2 \Delta_1}{2m_1} - \frac{\hbar^2 \Delta_2}{2m_2} + U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = \hat{\mathrm{H}}_R + \hat{\mathrm{H}}_r\,. \tag{97}$$

Центр масс (ЦМ) движется свободно ($\mathbf{R}$ — координата ЦМ, M — полная масса):

$$\hat{\mathrm{H}}_R = -\frac{\hbar^2 \Delta_R}{2M}, \quad \text{где} \quad \mathbf{R} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}, \quad \text{и} \quad M = m_1 + m_2. \tag{98}$$

Задача об относительном движении тел в системе ЦМ эквивалентна задаче о движении частицы в поле неподвижного центра

$$\hat{\mathrm{H}}_r = \frac{\hbar^2 \Delta_r}{2\mu} + U(r), \quad \text{где} \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \quad \text{и} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}; \tag{99}$$

Величина μ называется *приведенной массой.*

7.2 Центральное поле

В центральном поле (99) сохраняется орбитальный момент вращения:

$$\left[\hat{\mathrm{H}}_r,\, \hat{\mathbf{L}}\right] = 0, \qquad \text{и} \qquad \left[\hat{\mathrm{H}}_r,\, \hat{\mathbf{L}}^2\right] = 0. \tag{100}$$

Состояния определяются набором 3-х квантовых чисел: $|\,E,\, l,\, m\,\rangle$, где $m = l_z$. Они нормированы условием

$$\langle\, E,\, l,\, m\,|E',\, l',\, m'\,\rangle = \delta_{l\,l'}\,\delta_{m\,m'}\,\delta(E,\, E'). \tag{101}$$

При $E \geqslant U(\infty)$ спектр непрерывный, а при $E < U(\infty)$ — дискретный.
В сферических координатах Гамильтониан (99) имеет вид:

$$\hat{\mathrm{H}}_r = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\underbrace{\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)}_{-\hat{\mathrm{l}}^2,\ \text{см. (83).}} + U(r); \tag{102}$$

или, что то же, ($\hat{\mathrm{U}}_{cf}$ — так называемый центробежный барьер):

$$\hat{\mathrm{H}}_r = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\cdot\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + U(r) + \hat{\mathrm{U}}_l, \qquad \text{очевидно, что} \qquad \hat{\mathrm{U}}_l = \frac{\hbar^2\,\hat{\mathbf{l}}^2}{2\mu r^2} \geqslant 0. \tag{103}$$

Граничные условия на волновую функцию ($M > 0$ — число),

$$|\psi(r\to 0)| < M, \qquad \text{и} \qquad \psi(r\to\infty) = 0. \tag{104}$$

В сферических координатах переменные разделяются, и собственные функции имеют вид:

$$\psi_{E\,l\,m}(r,\, \theta,\, \varphi) = \langle\, r,\, \theta,\, \varphi\,|E,\, l,\, m\,\rangle = \frac{1}{r}\chi_{E\,l}(r)\,Y_l^{(m)}(\theta,\, \varphi), \tag{105}$$

причем *радиальная часть* $\chi_{E\,l}(0) = 0$ и $|\chi_{E\,l}(r\to\infty)| < M'$. Уравнение для радиальной части:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial r^2}\chi_{E\,l}(r) + \left[U(r) + \frac{\hbar^2\,l(l+1)}{2\mu r^2}\right]\chi_{E\,l}(r) = E\chi_{E\,l}(r) \tag{106}$$

При $r\to 0$ в физических задачах волновая функция $\chi_{E\,l} \propto r^{l+1}$.
Четность решений определяется функцией $Y_l^{(m)}(\theta,\, \varphi)$ и зависит только от l, см. (84):

$$\hat{\mathrm{I}}\,\psi_{E\,l\,m}(r,\, \theta,\, \varphi) = (-1)^l\,\psi_{E\,l\,m}(r,\, \theta,\, \varphi). \tag{107}$$

8 Кулоново поле.

Кулоново взаимодействие — основа атомной физики. Уровни энергии и волновые функции заряда в кулоновом поле можно найти точно.

8.1 Масштабы величин

Гамильтониан частицы массы m в кулоновом потенциале $U(r) = -\frac{C}{r}$ равен

$$\hat{\mathrm{H}}_C = -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} - \frac{C}{r}. \tag{108}$$

В водородоподобных ионах $m = \mu \approx m_e$, а $C = Ze^2$, где Ze — заряд ядра.
Характерные масштабы величин таковы (a_B — Боровский радиус, см. раздел 1):

- расстояния

$$r_C = \frac{\hbar^2}{mC} \approx \frac{\hbar^2}{Zm_e e^2} = \frac{a_B}{Z}. \tag{109}$$

- импульса

$$p_C = \frac{\hbar}{r_C} = \frac{mC}{\hbar} \approx \frac{Zm_e e^2}{\hbar}; \tag{110}$$

- скорости:

$$v_C = \frac{\hbar}{mr_C} = \frac{C}{\hbar} = Z\alpha c \approx \frac{Zc}{137}; \tag{111}$$

- энергии:

$$E_C = \frac{C}{r_C} = \frac{mC^2}{\hbar^2} \approx \frac{Z^2 e^2}{a_B} = \frac{Z^2 m_e e^4}{\hbar^2} = 2Z^2\,\mathrm{Ry}. \tag{112}$$

8.2 Волновые функции связанных состояний

8.2.1 Уравнение Шредингера, дискретный спектр

Гамильтониан в сферических координатах, см. (102):

$$\hat{\mathrm{H}}_C = -\frac{\hbar^2}{2mr^2}\,\Delta - \frac{C}{r} = \frac{\hbar^2}{2mr^2}\left(-\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} + \hat{\mathbf{l}}^2\right) - \frac{C}{r}. \tag{113}$$

Стационарное уравнение Шредингера в безразмерных переменных:

$$-\frac{1}{2}\Delta_\rho\,\psi(\vec{\rho}) - \frac{1}{\rho}\,\psi(\vec{\rho}) = \varepsilon\,\psi(\vec{\rho}), \quad \text{где} \quad \vec{\rho} = \frac{\vec{r}}{r_C} \quad \text{и} \quad \varepsilon = \frac{E}{E_C} < 0. \tag{114}$$

Уравнение для радиальной части $\chi(\rho) = \frac{\psi(\rho)}{\rho}$ и асимптотики волновой функции:

$$\frac{\partial^2}{\partial\rho^2}\,\chi_{\varepsilon\,l}(\rho) + \left[\frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]\,\chi_{\varepsilon\,l}(r) + 2\varepsilon\chi_{\varepsilon\,l}(\rho) = 0. \tag{115}$$

$$\chi_{\varepsilon\,l}(\rho\to 0) \sim \rho^{l+1} \qquad \text{и} \qquad \chi_{\varepsilon\,l}(\rho\to\infty) \sim e^{\pm\sqrt{2|\varepsilon|}\rho}.$$

Чтобы выделить в явном виде асимптотики, делаем подстановку $\chi(\rho) \to (\ldots)w(z)$ и подгоняем коэффициенты перед производными заменой переменной $(\ldots)\rho \to z$:

$$\chi_{\varepsilon\,l}(\rho) = \rho^{l+1}e^{-\sqrt{2|\varepsilon|}\rho}w_{\varepsilon\,l}(z) \propto z^{l+1}e^{-\frac{z}{2}}w_{\varepsilon\,l}(z), \qquad \text{и} \qquad z = 2\sqrt{2|\varepsilon|}\rho. \tag{116}$$

После этого уравнение принимает канонический вид:

$$z\frac{d^2}{dz^2}w_{\varepsilon\,l}(z) + (2l+2-z)\,\frac{d}{dz}w_{\varepsilon\,l}(z) + \left(\frac{1}{\sqrt{2|\varepsilon|}} - l - 1\right)w_{\varepsilon\,l}(z) = 0. \tag{117}$$

Это гипергеометрическое уравнение с $\alpha = l + 1 - (2\varepsilon)^{-\frac{1}{2}}$ и $\gamma = 2l + 2$, см. раздел 8.3.
В силу свойства (128) решения уравнения (115), как правило, экспоненциально растут при $\rho \to \infty$. Они ограничены только для неположительных целых $\alpha = -n_r \leqslant 0$, при которых ряд (126) обрывается.
Число $n_r = 0,\, 1,\, \ldots$ — это число нулей радиальной волновой функции[5]. Оно называется *радиальным квантовым числом.*

Главное квантовое число (номер уровня) $n = n_r + l + 1 \geqslant 1$ тоже целое.

Зависимость уровней энергии от главного квантового числа n:

$$\varepsilon_n = -\frac{1}{2n^2}, \quad \text{или в размерных единицах} \quad E_n(Z) = -\frac{E_C}{2n^2} = -\frac{Z^2}{n^2}\,\mathrm{Ry}. \tag{118}$$

8.2.2 Волновые функции

Явный вид решения уравнения (115) для данных l и n_r $(n = n_r + l + 1)$:

$$\chi_{\varepsilon\, l}(\rho) \propto \rho^{l+1} \exp - \left(\frac{\rho}{n}\right) \cdot F(-n_r,\, 2l+2,\, \frac{2\rho}{n}), \quad \text{где} \quad \varepsilon = \varepsilon_n = -\frac{1}{2n^2}. \tag{119}$$

Координатное представление волновой функции:

$$\psi_{nlm}(\rho,\, \theta,\, \varphi), = R_{nl}(\rho)\, Y_l^{(m)}(\theta,\, \varphi), \qquad \text{где} \qquad R_{nl}(\rho) = \frac{1}{\rho}\, \chi_{\varepsilon\, l}(\rho). \tag{120}$$

Радиальную компоненту $R_{nl}(\rho)$ можно также выразить через обобщенные полиномы Лагерра (127)

$$R_{nl}(\rho) = C_{nl}\, \rho^l\, e^{-\rho/n} F(-n_r,\, 2l+2,\, \frac{2\rho}{n}) = C'_{nl}\, \rho^l\, e^{-\rho/n} L_{n_r}^{2l+1}(2\rho/n). \tag{121}$$

Связь между нормировочными постоянными C_{nl} и C'_{nl} задается равенством (127a). Вычислить их можно, исходя из условия нормировки в дискретном спектре:

$$\iiint d^3\mathbf{r}\, \psi^*_{n\, l\, m}(\mathbf{r})\, \psi_{n'\, l'\, m'}(\mathbf{r}) \; = \delta_{n\, n'}\, \delta_{l\, l'}\, \delta_{m\, m'}. \tag{122}$$

Четность решений зависит только от величины момента и равна $(-1)^l$.

8.2.3 Волновые функции низших состояний

Ниже приведены явные выражения для волновых функция состояний с $n = 1,\, 2$. Сферические функции $Y_l^{(m)}$ можно найти в (85). Восстановлены размерности физических переменных, см. раздел 8.1 и (114).

$$\psi_{100}(r,\, \theta,\, \phi) \;=\; \frac{2}{\sqrt{r_C^3}}\, e^{-\frac{r}{r_C}}\, Y_0^{(0)}(\theta,\, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi r_C^3}}\, e^{-\frac{r}{r_C}}; \tag{123a}$$

$$\psi_{200}(r,\, \theta,\, \phi) \;=\; \frac{1}{\sqrt{2r_C^3}} \left(1 - \frac{r}{2r_C}\right) e^{-\frac{r}{2r_C}}\, Y_0^{(0)}(\theta,\, \phi); \tag{123b}$$

$$\psi_{21m}(r,\, \theta,\, \phi) \;=\; \frac{1}{\sqrt{6r_C^3}}\, \frac{r}{2r_C}\, e^{-\frac{r}{2r_C}}\, Y_1^{(m)}(\theta,\, \phi). \tag{123c}$$

[5]Это следует из осцилляционной теоремы, примененной к радиальному уравнению (114).

8.3 Вырожденная гипергеометрическая функция

Вырожденное гипергеометрическое уравнение (уравнение Куммера):

$$zy'' + (\gamma - z)\, y' - \alpha y = 0, \tag{124}$$

имеет два решения:

$$y_1 = F(\alpha,\, \gamma,\, z), \qquad \text{и при нецелых } \gamma \qquad y_2 = z^{1-\gamma}\, F(\alpha - \gamma + 1,\, 2 - \gamma,\, z). \tag{125}$$

Здесь $F(\alpha,\, \gamma,\, z)$ — вырожденная гипергеометрическая функция:

$$F(\alpha,\, \gamma,\, z) = 1 + \frac{\alpha}{\gamma}\frac{z}{1!} + \frac{\alpha(\alpha+1)}{\gamma(\gamma+1)}\frac{z^2}{2!} + \dots\,. \tag{126}$$

При целых отрицательных $\alpha = -n$ ряд обрывается, и $F(-n,\, \gamma,\, z)$ выражается через обобщенный полином Лагерра $L_n^{(\gamma-1)}(z)$ порядка n:

$$L_n^{(\gamma-1)}(z) = \frac{\Gamma(n+\gamma)}{n!\,\Gamma(\gamma)}\, F(-n,\, \gamma,\, z); \tag{127a}$$

$$L_n^{(\gamma-1)}(z) = x^{1-\gamma} e^x\, \frac{1}{n!} \left(\frac{d}{dx}\right)^n (x^{n+\gamma-1} e^{-x}). \tag{127b}$$

В общем случае, то есть при $\alpha \neq -n$ ($n \geqslant 0$ — целое), гипергеометрическая функция экспоненциально растет при больших z:

$$F(\alpha,\, \gamma,\, z \to \infty) \sim \exp z. \tag{128}$$

9 Квазиклассическое (WKB) приближение

Классический импульс частицы с энергией E в потенциале $U(x)$:

$$p(x,\, E) = \sqrt{2m|E - U(x)|}. \tag{129}$$

Точки поворота разграничивают классически разрешенные и запрещенные области. Они определяются условием $U(x) = E$.

Критерий применимости квазиклассического приближения:

$$\left|\frac{d\lambda\!\!\!^{-}}{dx}\right| = \left|\frac{\hbar p'}{p^2}\right| \ll 1, \qquad \text{где} \qquad \lambda\!\!\!^{-}(x) = \frac{\hbar}{p(x)}. \tag{130}$$

Очевидно, что в точках поворота $p(x,\, E) = 0$, и это неравенство не выполняется.

9.1 Волновые функции (общее решение)

Волновые функции в классически разрешенной, $E > U(x)$, области (произвол в выборе x_0 компенсируется зависимостью постоянных $C^{\pm}$ от x_0):

$$\psi(x,\, E) = \frac{C^+}{\sqrt{p(x,\, E)}} \exp \frac{i}{\hbar}\int_{x_0}^{x} p(y,\, E)\, dy + \frac{C^-}{\sqrt{p(x,\, E)}} \exp -\frac{i}{\hbar}\int_{x_0}^{x} p(y,\, E)\, dy. \tag{131a}$$

Волновые функции в классически запрещенной, $E < U(x)$, области (постоянные C_{left}, C_{right} определяются значениями x_0^l и x_0^r):

$$\psi(x,\, E) = \frac{C_{\text{left}}}{\sqrt{p(x,\, E)}} \exp \frac{1}{\hbar}\int_{x_0^l}^{x} p(y,\, E)\, dy + \frac{C_{\text{right}}}{\sqrt{p(x,\, E)}} \exp -\frac{1}{\hbar}\int_{x_0^r}^{x} p(y,\, E)\, dy. \tag{131b}$$

Значения постоянных определяются условиями на границах и в точках поворота и нормировкой волновой функции.

9.2 Финитное движение (частица в потенциальной яме)

Пусть $U(x) \leqslant E$ при $x \in [a,\, b]$, где $a,\, b$ — точки поворота: $U(a) = U(b) = E$. Тогда *волновая функция* внутри ямы равна

$$\psi(x,\, E) = \frac{C_{\text{in}}}{\sqrt{p(x,\, E)}} \sin \frac{1}{\hbar}\int_{a}^{x} p(y,\, E)\, dy + \frac{\pi}{4}, \qquad \text{при} \qquad x \in [a,\, b]. \tag{131c}$$

Если в соотношениях (131b) $x_0^l = a$ и $x_0^r = b$, то постоянные нормировки в классически разрешенной и запрещенных областях связаны, $C_{\text{left}} = (-1)^n\, C_{\text{right}} = \frac{1}{2}C_{\text{in}}$.

Правило Бора–Зоммерфельда для финитного движения в потенциальной яме:

$$\Gamma(E_n) = \oint_T p(x,\, E_n)\, dx = 2\int_a^b p(x,\, E_n)\, dx = 2\pi\hbar(n + 1/2), \qquad \text{при} \qquad n \gg 1. \tag{132}$$

Фазовый объем на одно состояние: $\Delta\Gamma = 2\pi\hbar$.

Нормировка волновых функций в потенциальной яме:

$$C_{\text{in}} = \sqrt{\frac{2\omega(E)m}{\pi}}, \quad \text{где} \quad \omega(E) = \frac{2\pi}{T(E)} \text{ — частота классических колебаний.} \tag{133}$$

Расстояние между уровнями энергии в потенциальной яме

$$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n \approx \hbar\omega(E_n), \qquad \text{при} \qquad \hbar\frac{d\omega}{dE} \ll 1. \tag{134}$$

9.3 Тунеллирование

При энергии $E > U(\pm\infty)$ движение инфинитное, и при $x \to \pm\infty$ волновая функция имеет вид (131a). Вычисленный согласно (62b) *поток вероятности* в каждой из классически доступных областей равен (постоянные $C^{\pm}$ размерные):

$$j(x) = j^{+}(x) - j^{-}(x) = \frac{1}{m}\left(|C^{+}|^{2} - |C^{-}|^{2}\right). \tag{135}$$

Поток сохраняется и одинаков везде, где $E > U$, и справедлива формула (131a).

Задача о тунеллировании потока частиц, падающего слева на классически непроницаемый $(U(x) > E)$ потенциальный барьер, задается граничными условиями:

$$j^{+}(-\infty) \geqslant j^{-}(-\infty) \geqslant 0; \quad j^{+}(\infty) = j^{+}(-\infty) - j^{-}(-\infty) \geqslant 0; \quad \text{и} \quad j^{-}(\infty) = 0. \tag{136}$$

Применимость квазиклассического приближения предполагает, что проницаемость потенциального барьера мала, то есть $j^{+}(-\infty) \gg j^{+}(\infty)$ и $j^{+}(-\infty) \approx j^{-}(-\infty)$.

В этом приближении *коэффициент тунеллирования* равен:

$$D = \frac{j^{+}(\infty)}{j^{+}(-\infty)} = \frac{|C^{+}|^{2}(\infty)}{|C^{+}|^{2}(-\infty)} \approx \exp\left\{-\frac{2}{\hbar}\int_{a}^{b} p(x,\, E)\, dx\right\} \ll 1. \tag{137}$$

Здесь $p(x,\, E) = \sqrt{2m(U(x) - E)}$, а a, b — границы классически недоступной области.

Формула (137) применима при $\frac{2}{\hbar}\int_{a}^{b} p(x,\, E)\, dx \gg 1$ и верна с точностью до порядка.

10 Стационарная теория возмущений

Гамильтониан, собственные состояния и собственные числа не возмущенной задачи. Мы рассматриваем поправки к состояниям дискретного спектра.

$$\hat{\mathrm{H}} = \hat{\mathrm{H}}_0, \qquad \text{и} \qquad \hat{\mathrm{H}}_0 \,|\, n^{(0)} \rangle = E_n^{(0)} |\, n^{(0)} \rangle. \tag{138}$$

Гамильтониан учетом возмущения $\lambda\,\hat{\mathrm{V}} = const$, его собственные числа и собственные состояния:

$$\hat{\mathrm{H}} = \hat{\mathrm{H}}_0 + \lambda\,\hat{\mathrm{V}}, \qquad \text{и} \qquad (\hat{\mathrm{H}}_0 + \lambda\,\hat{\mathrm{V}})|\, n \rangle = E_n |\, n \rangle. \tag{139}$$

Параметр λ — безразмерный вещественный, поэтому $\hat{\mathrm{V}} = \hat{\mathrm{V}}^{+}$. Поскольку λ встречается только в произведении $\lambda\,\hat{\mathrm{V}}$, ее можно включить в определение $\hat{\mathrm{V}}$.

Мы предполагаем, что система собственных состояний $\hat{\mathrm{H}}_0$ остается полной при наложении возмущения.

$$\langle \underbrace{n \,|\, n}\rangle = \langle \underbrace{n^{(0)} \,|\, n^{(0)}} \rangle = \hat{\mathbb{1}}\,. \tag{140}$$

Тогда в пределе $\lambda \to 0$ решения можно разложить в ряды, и степень λ определяет порядок приближения:

$$|\, n \rangle \;=\; |\, n^{(0)} \rangle + |\, \Delta n \rangle = |\, n^{(0)} \rangle + \lambda |\, n^{(1)} \rangle + \lambda^{2} |\, n^{(2)} \rangle + \ldots; \tag{141a}$$

$$E_n \;=\; E_n^{(0)} + \Delta E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^{2} E_n^{(2)} + \ldots. \tag{141b}$$

В этом разделе мы будем всегда употреблять базис из состояний $|\, n^{(0)} \rangle$, поэтому матричные элементы $V_{nk} = V_k^n = \langle\, n^{(0)} \,|\, \hat{\mathrm{V}} \,|\, k^{(0)} \rangle$.

10.1 Невырожденная теория возмущений

Пусть спектр исходного гамильтониана $\hat{\mathrm{H}}_0$ не вырожден. Выделим из $\hat{\mathrm{V}}$ диагональную и недиагональную в собственном базисе $\hat{\mathrm{H}}_0$ части. Пусть $\hat{\mathrm{V}} = \hat{\mathrm{A}} + \hat{\mathrm{B}}$, где

$$\hat{\mathrm{A}} = |\, \underbrace{n^{(0)} \rangle\, V_{nn} \,\langle\, n^{(0)}}_{} |; \qquad \text{очевидно, что} \qquad \forall n, \quad V_{nn} = A_{nn} \quad \text{и} \quad B_{nn} = 0. \tag{142}$$

10.1.1 Первый порядок

Диагональная компонента возмущения $\hat{\mathrm{A}}$ не влияет на собственные состояния гамильтониана. Она только сдвигает собственные значения:

$$E_n^{(1)} = A_{nn} = V_{nn}. \tag{143}$$

Больше диагональная часть возмущения ни на чем не сказывается.

10.1.2 Второй порядок

Высшие поправки определяются недиагональной частью возмущения $\hat{\mathrm{B}}$. Добавки первого порядка к состояниям равны:

$$|\, n^{(1)} \rangle = -\frac{1}{\hat{\mathrm{H}}_0 - E_n^{(0)}} \cdot \hat{\mathrm{B}} \,|\, n^{(0)} \rangle = |\, \underbrace{k^{(0)} \rangle \langle\, k^{(0)}}_{} |\frac{1}{E_n^{(0)} - \hat{\mathrm{H}}_0}\, \hat{\mathrm{B}} \,|\, n^{(0)} \rangle = \sum_{k \neq n} |\, k^{(0)} \rangle \frac{V_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}. \tag{144}$$

Поправка ортогональна исходному состоянию: $\langle\, n^{(0)} \,| n^{(1)} \,\rangle = 0$.

Поэтому она влияет на нормировку состояний только во втором порядке:

$$||\langle\, n^{(0)} \,| + \lambda \langle\, \cdot n^{(1)} \,||| = (\langle\, n^{(0)} + \lambda \cdot n^{(1)} \,| n^{(0)} + \lambda \cdot n^{(1)} \,\rangle)^{\frac{1}{2}} = 1 + O(\lambda^2). \tag{145}$$

Поправка второго порядка к энергии уровня может быть выражена через найденную в (144)поправку к состоянию:

$$E_n^{(2)} = \langle\, n^{(0)} \,|\, \hat{\mathrm{B}} \,|\, n^{(1)} \,\rangle = \sum_{k \neq n} \langle\, n^{(0)} \,|\, \hat{\mathrm{B}} \,|\, k^{(0)} \,\rangle \,\frac{V_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} = \sum_{k \neq n} \frac{|V_{nk}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}. \tag{146}$$

Вторая поправка к основному состоянию всегда отрицательна: $E_0^{(2)} \leqslant 0$.

10.1.3 Критерий применимости теории возмущений

Теория возмущений предполагает, что возмущение незначительно деформирует исходные состояния[6]: $\langle\, \Delta n \,| \Delta n \,\rangle \ll 1$, см. (141a). *Необходимым* условием этого в первом приближении является малость всех слагаемых в сумме (144).

$$\forall k \neq n, \qquad \lambda \,|V_{kn}| = \lambda \langle\, k^{(0)} \,|\, \hat{\mathrm{V}} \,|\, n^{(0)} \,\rangle \ll \left| E_k^{(0)} - E_n^{(0)} \right|. \tag{147}$$

Теорема Лагранжа утверждает, что n-кратно дифференцируемую вблизи точки a функцию можно представить в виде конечной суммы:

$$f(x) = \sum_{k=0}^{n-1} \left.\frac{d^k f(x)}{dx^k}\right|_{x=a} \frac{(x-a)^k}{k!} + \left.\frac{d^n f(x)}{dx^n}\right|_{x=a+\xi} \frac{(x-a)^n}{n!}, \quad \text{где} \quad 0 < \xi < 1. \tag{148}$$

Это значит, что точность найденных по теории возмущений поправок дается первым отброшенным членом ряда по λ.

[6]Это требование должно выполняться непосредственно в *вычисляемом* порядке.

10.2 Вырожденный случай

Если энергетический спектр $\hat{\mathrm{H}}_0$ содержит N-кратно ($N \geqslant 2$) вырожденное значение, $E_1^{(0)} = \ldots = E_N^{(0)}$, выбор соответствующих собственных состояний неоднозначен. Если для вырожденных по энергии состояний $|\, n^{(0)} \rangle$, $|\, k^{(0)} \rangle$ матричный элемент $V_{n\,k} \neq 0$, то критерий применимости теории возмущений (147) нарушен.

Правильные состояния основного приближения $|\, \tilde{n}^{(0)} \rangle$, $0 \leqslant \tilde{n} \leqslant N$ диагонализуют оператор возмущения $\hat{\mathrm{V}}$ в вырожденном секторе:

$$\hat{\mathrm{V}}\,|\, \tilde{n}^{(0)} \rangle = E_n^{(1)}\,|\, \tilde{n}^{(0)} \rangle, \quad \text{где} \quad |\, \tilde{n}^{(0)} \rangle = \sum_{k=1}^{N} c_k^{\tilde{n}}\,|\, k^{(0)} \rangle, \quad \text{и} \quad \langle\, \tilde{n}^{(0)}\,|\tilde{k}^{(0)} \rangle = \delta_{\tilde{n}\tilde{k}}. \qquad (149)$$

Диагональная часть возмущения $\hat{\mathrm{A}}$ определяется при $0 \leqslant n \leqslant N$ собственными числами матрицы, составленной из элементов $V_{n\,k}$. Они, в свою очередь, удовлетворяют характеристическому уравнению

$$\det \|V_{n\,k} - E_n^{(1)}\delta_{n\,k}\| = 0, \qquad \text{и} \qquad \hat{\mathrm{A}} = \sum_{k=0}^{N} |\, \tilde{k}^{(0)} \rangle\, E_k^{(1)}\, \langle\, \tilde{k}^{(0)}\,|. \qquad (150)$$

После перехода к правильному базису основного приближения, вычисление поправок $|\, \tilde{n}^{(1)} \rangle$ к состояниям и $E_n^{(2)}$ к энергиям выполняется, как в невырожденном случае.

11 Нестационарная теория возмущений

Гамильтониан невозмущенной задачи $\hat{\mathrm{H}}_0 = const$. Он может иметь *как дискретный, так и непрерывный* спектр. В момент $t = 0$ включают возмущение $\lambda\,\hat{\mathrm{V}}(t)$. Полный гамильтониан включает постоянную главную часть и зависящее от времени возмущение:

$$\hat{\mathrm{H}}(t) = \hat{\mathrm{H}}_0 + \lambda\,\hat{\mathrm{V}}(t), \quad \text{причем} \quad \hat{\mathrm{H}}_0 = const, \quad \text{и} \quad \hat{\mathrm{H}}_0\,|\, n^{(0)} \rangle = E_n^{(0)}|\, n^{(0)} \rangle. \qquad (151)$$

При $\lambda = 0$ нестационарное уравнение Шредингера и его общее решение, см. (46) и (50), выглядят так:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\, \theta(t) \rangle = \hat{\mathrm{H}}_0\,|\, \theta(t) \rangle, \qquad \text{откуда} \qquad |\, \theta(t) \rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\,\hat{\mathrm{H}}_0\,t}|\, \theta(0) \rangle. \qquad (152)$$

Мы по-прежнему будем вычислять матричные элементы возмущения по не зависящим от времени собственным состояниям $\hat{\mathrm{H}}_0$:

$$V_k^n(t) = \langle\, n^{(0)}\,|\,\hat{\mathrm{V}}(t)|\, k^{(0)} \rangle, \qquad \text{где} \qquad \hat{\mathrm{H}}_0\,|\, n^{(0)} \rangle = E_n^{(0)}|\, n^{(0)} \rangle. \qquad (153)$$

11.1 Представление взаимодействия

При $\lambda \neq 0$ будем искать решение нестационарного уравнения (151) в виде

$$|\, \theta(t) \rangle = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\,\hat{\mathrm{H}}_0\,t\right) \cdot |\, \tilde{\Theta}(t) \rangle. \qquad (154)$$

Фактически мы варьируем постоянную, как в обычном уравнении (сравните с (152)).

Состояние *в представлении взаимодействия* $|\,\tilde\Theta(t)\,\rangle = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\,\hat{\mathrm{H}}_0\,t\right)\cdot|\,\theta(t)\,\rangle$ удовлетворяет уравнению

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\,\tilde\Theta(t)\,\rangle = \lambda\,\hat{\tilde{\mathrm{V}}}(t)\,|\,\tilde\Theta(t)\,\rangle, \qquad \text{причем} \qquad |\,\tilde\Theta(0)\,\rangle = |\,\theta(0)\,\rangle. \tag{155}$$

Оператор возмущения *в представлении взаимодействия* имеет вид:

$$\hat{\tilde{\mathrm{V}}}(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\,\hat{\mathrm{H}}_0\,t}\,\hat{\mathrm{V}}(t)\,e^{-\frac{i}{\hbar}\,\hat{\mathrm{H}}_0\,t}. \tag{156}$$

Его матричные элементы равны ($\omega_{nk} = \frac{1}{\hbar}(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})$):

$$\tilde V_k^n(t) = \langle\, n^{(0)}\,|\,\hat{\tilde{\mathrm{V}}}(t)|\,k^{(0)}\,\rangle = V_k^n(t)\exp\frac{i}{\hbar}(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) = V_k^n(t)\exp i\,\omega_{nk}t. \tag{157}$$

Состояние в представлении взаимодействия можно разложить в ряд теории возмущений: $|\,\tilde\Theta\,\rangle = |\,\tilde\Theta^{(0)}\,\rangle + \lambda|\,\tilde\Theta^{(1)}\,\rangle + \ldots$. Согласно (155), его последовательные члены связаны соотношением:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\,\tilde\Theta^{(n+1)}(t)\,\rangle = \hat{\tilde{\mathrm{V}}}(t)|\,\tilde\Theta^{(n)}(t)\,\rangle, \quad \text{где} \quad |\,\tilde\Theta^{(0)}(0)\,\rangle = |\,\theta(0)\,\rangle, \quad \text{и} \quad |\,\tilde\Theta^{(n\geqslant 1)}(0)\,\rangle = 0. \tag{158}$$

11.2 Первый порядок

В нулевом порядке по λ уравнение (155) тривиально:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\,\tilde\Theta^{(0)}(t)\,\rangle = 0, \qquad \text{то есть} \qquad |\,\tilde\Theta^{(0)}(t)\,\rangle = |\,\tilde\Theta(0)\,\rangle = |\,\theta(0)\,\rangle. \tag{159}$$

Из уравнения (158) следует, что в первом порядке

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\,\tilde\Theta^{(1)}(t)\,\rangle = \hat{\tilde{\mathrm{V}}}(t)|\,\tilde\Theta(0)\,\rangle, \qquad \text{с начальным условием} \qquad |\,\tilde\Theta^{(1)}(0)\,\rangle = 0. \tag{160}$$

Интегрируя, получаем в первом приближении:

$$|\,\tilde\Theta(\tau)\,\rangle = |\,\tilde\Theta^{(0)}(\tau)\,\rangle + \lambda\,|\,\tilde\Theta^{(1)}(\tau)\,\rangle + \ldots = \left[\hat{\mathbb{1}} - \frac{i\lambda}{\hbar}\int_0^\tau \hat{\tilde{\mathrm{V}}}(t)\,dt + O(\lambda^2)\right]|\,\theta(0)\,\rangle. \tag{161}$$

Эта формула применима при $||\lambda\,\tilde\Theta^{(1)}|| \ll ||\tilde\Theta^{(0)}|| = 1$.

11.3 Переходы между состояниями. Первый порядок

11.3.1 Общий случай

Амплитуда вероятности перехода за время τ из состояния $|\,\theta_i\,\rangle = |\,\tilde\Theta(0)\,\rangle = |\,\tilde\Theta_i\,\rangle$ в произвольное состояние $|\,\theta_f\,\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\,\hat{\mathrm{H}}_0\,\tau}|\,\tilde\Theta_f\,\rangle$ равна[7]

$$C_{(i\to f)}(\tau) = \langle\,\theta_f\,|\theta(\tau)\,\rangle = \langle\,\theta_f\,|e^{-\frac{i}{\hbar}\,\hat{\mathrm{H}}_0\,\tau}\tilde\Theta(\tau)\,\rangle, \qquad \text{где } |\,\tilde\Theta(\tau)\,\rangle \text{ — решение (155).} \tag{162}$$

[7]Индексы i и f происходят от *initial* и *final* — начальный и конечный.

В первом приближении, согласно (161), вероятность[8] перехода равна

$$W_{(i\to f)}(\tau)=|C_{(i\to f)}(\tau)|^2=\left|\langle\,\theta_f\,|e^{-\frac{i}{\hbar}\,\hat{\mathrm{H}}_0\,\tau}\left[\hat{\mathbb{1}}-\frac{i\lambda}{\hbar}\int_0^\tau\widehat{\widetilde{\mathrm{V}}}(t)\,dt\right]|\,\theta_i\,\rangle\right|^2.\qquad(163)$$

Пусть начальное и конечное состояния — собственные состояния гамильтониана $\hat{\mathrm{H}}_0$, то есть$|\,\theta_i\,\rangle=|\,i^{(0)}\,\rangle$ и $|\,\theta_f\,\rangle=|\,f^{(0)}\,\rangle$. В соответствии со (157), $W_{(i\to f)}$ можно выразить через матричный элемент возмущения:

$$W_{(i\to f)}(\tau)=\begin{cases}\left|\frac{\lambda}{\hbar}\int_0^\tau V_i^f(t)\,e^{i\omega_{fi}t}\,dt\right|^2, & \text{при } i\neq f;\\ 1-O(\lambda^2), & \text{при } i=f.\end{cases}\qquad(164)$$

11.3.2 Матричное представление

Если спектр оператора $\hat{\mathrm{H}}_0$ дискретный, $C=\varnothing$, то состояния можно представить вектор-столбцами, а операторы матрицами, см. раздел 2.3.2. Столбец, отвечающий состоянию $|\,\tilde{\Theta}(t)\,\rangle$, ищут в виде ряда по степеням λ:

$$|\,\tilde{\Theta}(t)\,\rangle=C\,\underbrace{{}^{k}(t)|\,k^{(0)}}\,\rangle,\qquad\text{и}\qquad C^k(t)=C^{k\,(0)}(t)+\lambda C^{k\,(1)}(t)+\ldots\qquad(165)$$

В силу соотношения (155), компоненты $C^k(t)$ подчиняются следующим уравнениям:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}C^k(t)=\lambda\,\widetilde{V}\,{}^{k}\underbrace{{}_{m}(t)\,C^m}(t),\quad\text{где}\quad C^k(0)=\langle\,k^{(0)}\,|\Theta(0)\,\rangle.\qquad(166)$$

Согласно (157) $\widetilde{V}_m^k=e^{i\omega_{km}t}\,V_m^k(t)$.

Пусть начальное состояние — чистое: $|\,\Theta_i\,\rangle=|\,i^{(0)}\,\rangle$. В нулевом порядке имеем:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}C_i^{(0)\,k}(t)=0,\qquad\text{то есть, согласно (166),}\qquad C_i^{(0)\,k}(t)=C_i^k(0)=\delta_{ki}\qquad(167)$$

Первый порядок: В первом порядке по λ уравнения (166) принимают вид:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}C_i^{(1)\,k}(t)=\tilde{V}\,{}^{k}\underbrace{{}_{m}(t)\,C_i^{(0)\,m}}(t)=\tilde{V}_i^k(t),\qquad\text{причем}\qquad C_i^{(1)\,k}(0)=0.\qquad(168)$$

Поправка первого порядка к коэффициентам разложения $|\,\tilde{\Theta}(\tau)\,\rangle$ равна:

$$C_i^k(\tau)=\delta_i^k-\frac{i\lambda}{\hbar}\int_0^\tau e^{i\omega_{ki}t}\,V_i^k(t)\,dt+O(\lambda^2).\qquad(169)$$

Это приводит к (164) для вероятности переходов между чистыми состояниями.

11.4 Периодические возмущения. Первый порядок

Речь пойдет о монохроматическом возмущении, которое включается при $t=0$:

$$\hat{\mathrm{V}}(t)=\theta(t)[\hat{\mathrm{F}}\,e^{-i\omega t}+\hat{\mathrm{F}}^{+}\,e^{i\omega t}],\qquad\text{где}\qquad\omega>0.\qquad(170)$$

[8] В непрерывном спектре — плотность вероятности.

11.4.1 Вероятности переходов

В первом порядке амплитуда перехода между собственными состояниями $\hat{\mathrm{H}}_0$ равна,

$$C^{(1)}_{(i\to f)}(t) = -\frac{\lambda}{\hbar}\left[\frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}-1}{(\omega_{fi}-\omega)}\,F^f_i + \frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t}-1}{(\omega_{fi}+\omega)}\,(F^+)^f_i\right]. \qquad (171)$$

При $\omega t \gg 1$ интерференция слагаемых мала, и доминируют *резонансные переходы* с $\omega_{fi} \approx \pm\omega$. Их вероятности определяются первым ($\hat{\mathrm{F}}\,e^{-i\omega t}$) и вторым ($\hat{\mathrm{F}}^+\,e^{i\omega t}$) слагаемыми (171) соответственно.

$$W_{(i\to f)}(t) \approx \frac{4\lambda^2}{\hbar^2}\,\frac{\sin^2\frac{1}{2}(\omega_{fi}-\omega)t}{(\omega_{fi}-\omega)^2}\,|F^f_i|^2, \qquad \text{при} \quad \omega_{fi}\approx\omega; \qquad (172a)$$

$$W_{(i\to f)}(t) \approx \frac{4\lambda^2}{\hbar^2}\,\frac{\sin^2\frac{1}{2}(\omega_{fi}+\omega)t}{(\omega_{fi}+\omega)^2}\,|(F^+)^f_i|^2, \quad \text{при} \quad \omega_{fi}\approx-\omega. \qquad (172b)$$

Поскольку $E^{(0)}_f \approx E^{(0)}_i + \hbar\omega_{fi}$, первый переход повышает энергию, а второй — понижает. Согласно (172) ширина резонансных пиков $\Delta\omega \sim \frac{2\pi}{t} \ll \omega$.

11.4.2 «Золотое» правило Ферми

Если конечное состояние принадлежит непрерывному спектру, то согласно (172) неизбежны переходы во все состояния, близкие к $|\,f^{(0)}\,\rangle$.

При $\omega t \gg 1$ основную роль играют резонансные переходы[9]. Суммирование по конечным состояниям приводит к интегралу по энергии и, согласно (172a), дает:

$$\underbrace{C_{(i\to f)}(t)\,C^*_{(i\to f)}}(t) \Rightarrow \int \frac{4\lambda^2\,\sin^2\frac{1}{2\hbar}(E_f-E_i-\hbar\omega)t}{(E_f-E_i-\hbar\omega)^2}\,|F^f_i(E_f,\,E_i)|^2\,\rho(E_f)\,dE_f. \qquad (173)$$

Для регулярных в нуле подынтегральных функций $f(x)$ справедливо предельное соотношение:

$$\lim_{\alpha\to+\infty}\frac{1}{\alpha}\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\frac{\sin^2\frac{1}{2}\alpha x}{x^2}\,dx = \frac{\pi}{2}f(0), \quad \text{то есть} \quad \lim_{\alpha\to+\infty}\frac{\sin^2\frac{1}{2}\alpha x}{\alpha x^2} = \frac{\pi}{2}\delta(x). \qquad (174)$$

В пределе больших t (ограничения см. в разделе 11.4.4) получаем *«золотое правило»*:

$$W_{(i\to f)}(t) \approx t\cdot\int_{-\infty}^{\infty}\frac{2\pi\lambda^2}{\hbar}\,\left|\langle\, f^{(0)}\,|\,\hat{\mathrm{F}}\,|\,i^{(0)}\,\rangle\right|^2\,\delta(E_f-E^{(0)}_i-\hbar\omega)\,\rho(E_f)\,dE_f. \qquad (175)$$

Характерное время τ_{if} определяет вероятность перехода в единицу времени:

$$\frac{d}{dt}W_{(i\to f)}(t) = \frac{1}{\tau_{if}}, \quad \text{причем} \quad \tau_{if} = \left[\frac{2\pi}{\hbar}\,\left|\lambda\,\langle\, f^{(0)}\,|\,\hat{\mathrm{F}}\,|\,i^{(0)}\,\rangle\right|^2\,\rho(E^{(0)}_i+\hbar\omega)\right]^{-1}. \qquad (176)$$

Если расстояние между уровнями дискретного спектра ΔE меньше ширины пика, то в формуле (173) можно перейти к непрерывному пределу (раздел 2.1.4). Это позволяет при $\Delta E\cdot t \ll 2\pi\hbar$ применить «золотое правило» Ферми к переходам в состояния дискретного спектра.

[9]Для краткости мы рассматриваем только переходы в состояния с энергией $E^{(0)}_f \approx E^{(0)}_i + \hbar\omega$. Случай $E^{(0)}_f \approx E^{(0)}_i - \hbar\omega$ аналогичен, с точностью до замены $\hat{\mathrm{F}}\to\hat{\mathrm{F}}^+$ и $\omega\to-\omega$.

11.4.3 Экспоненциальный закон распада

Переход $i \to f$ приводит к тому, что число систем, находящихся в состоянии $|\, i^{(0)} \rangle$, убывает со временем:

$$N_i(t + dt) = N_i(t) - dN_{if}, \qquad \text{где} \qquad dN_{if} = -N_i(t) \cdot W_{(i\to f)}(dt) = -\frac{N_i(t)}{\tau_{if}}\, dt. \quad (177)$$

В отсутствие обратных переходов число систем в состоянии $|\, i^{(0)} \rangle$ экспоненциально убывает со временем:

$$N_i(t) = N_i(0) \exp -\frac{t}{\tau}. \quad (178)$$

Время жизни состояния τ под действием возмущения определяется суммарным вкладом всех процессов (F), уводящих систему из состояния $|\, i^{(0)} \rangle$:

$$\tau^{-1} = \tau^{-1}_{i\underset{\sqcup}{F}}, \qquad \text{то есть:} \qquad \tau = \left[\sum_F \frac{1}{\tau_{iF}} + \int \frac{1}{\tau_{iF}}\, \rho(F)\, dF \right]^{-1}. \quad (179)$$

11.4.4 Критерии применимости «золотого правила» Ферми

1. Для $\omega \neq 0$ взаимное влияние двух слагаемых в (171) мало при $\omega t \gg 1$. Однако при $\omega = 0$ второго пика нет, и ограничение отсутствует.

2. Поправки теории возмущений малы при $t \ll \tau_{if}$, τ, см. (179).

3. Возможность перехода к непрерывному пределу: $\Delta E \cdot t \ll 2\pi\hbar$ (резонансный пик (172) шире, чем расстояние между уровнями энергии дискретного спектра ΔE).

11.4.5 Соотношение неопределенности для энергии

Как следует из равенств (172), за конечное время Δt можно измерить частоту (или энергию) перехода между уровнями с точностью не превосходящей $\Delta\omega$ (ΔE), причем:

$$\Delta\omega \cdot \Delta t \sim 2\pi, \qquad \text{и, соответственно,} \qquad \Delta E \cdot \Delta t \sim 2\pi\hbar. \quad (180)$$

Время жизни состояния τ накладывает естественное ограничение на точность определения его энергии:

$$\Delta E \sim \hbar \cdot \tau^{-1}. \quad (181)$$

11.5 Старшие порядки $(^*)$

11.5.1 Оператор эволюции

Решение уравнения (155) можно выразить через оператор эволюции в представлении взаимодействия:

$$|\, \tilde{\Theta}(t) \rangle = \widehat{\widetilde{\mathrm{S}}}(t,\, 0)\, |\, \tilde{\Theta}(0) \rangle. \quad (182)$$

Оператор $\widehat{\widetilde{\mathrm{S}}}(t_1,\, t_2)$ удовлетворяет уравнениям:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1}\, \widehat{\widetilde{\mathrm{S}}}(t_1,\, t_2) = \lambda\, \widehat{\widetilde{\mathrm{V}}}(t_1)\, \widehat{\widetilde{\mathrm{S}}}(t_1,\, t_2), \qquad \text{и} \qquad -\, i\hbar \frac{\partial}{\partial t_2}\, \widehat{\widetilde{\mathrm{S}}}(t_1,\, t_2) = \widehat{\widetilde{\mathrm{S}}}(t_1,\, t_2)\, \widehat{\widetilde{\mathrm{V}}}(t_2). \quad (183)$$

Если разложить оператор эволюции в ряд по λ

$$\widehat{\widetilde{\mathrm{S}}}(t_1,\, t_2) = \hat{\mathbb{1}} + \lambda\, \widehat{\widetilde{\mathrm{S}}}^{\,(1)}(t_1,\, t_2) + \lambda^2\, \widehat{\widetilde{\mathrm{S}}}^{\,(2)}(t_1,\, t_2) + \ldots, \tag{184}$$

то поправки теории возмущений к состояниям примут вид:

$$|\, \tilde{\Theta}^{(n)}(t) \,\rangle = \widehat{\widetilde{\mathrm{S}}}^{\,(n)}(t,\, 0)|\, \tilde{\Theta}(0) \,\rangle \tag{185}$$

11.5.2 Операторная Т-экспонента

Оператор эволюции в представлении взаимодействия можно записать в виде:

$$\widehat{\widetilde{\mathrm{S}}}(t,\, 0) = \mathrm{T}\exp\left[-\frac{i\lambda}{\hbar}\int_0^t \widehat{\widetilde{\mathrm{V}}}(t)\, dt\right]. \tag{186}$$

Символ Т означает *упорядочение по времени* или Т-*упорядочение*. Операторная Т-*экспонента* — это предел Т-упорядоченного произведения операторов:

$$\mathrm{T}\exp\left[-\frac{i\lambda}{\hbar}\int_0^t \widehat{\widetilde{\mathrm{V}}}(t)\, dt\right] = \tag{187}$$

$$= \lim_{n\to\infty} \underbrace{\left(\hat{\mathbb{1}} - \frac{i\lambda}{\hbar}\widehat{\widetilde{\mathrm{V}}}(t_{n-1})\,\Delta t\right)\cdot\left(\hat{\mathbb{1}} - \frac{i\lambda}{\hbar}\widehat{\widetilde{\mathrm{V}}}(t_{n-2})\,\Delta t\right)\ldots\left(\hat{\mathbb{1}} - \frac{i\lambda}{\hbar}\widehat{\widetilde{\mathrm{V}}}(0)\,\Delta t\right)}_{t_{n-1}>t_{n-2}>\ldots>t_1>0}.$$

Здесь $\Delta t = \frac{t}{n}$ и $t_k = k\cdot\Delta t$. Упорядочение по времени означает, что слева стоят операторы, отвечающие более поздним моментам времени, чем справа[10].

Старшие порядки нестационарной теории возмущений получаются разложением в ряд по λ оператора эволюции в представлении взаимодействия (186 – 187).

$$\widehat{\widetilde{\mathrm{S}}}^{\,(n)}(t,\, 0) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_0^t d\tau_n \int_0^{\tau_n} d\tau_{n-1} \ldots \int_0^{\tau_2} d\tau_1\, \underbrace{\widehat{\widetilde{\mathrm{V}}}(\tau_n)\, \widehat{\widetilde{\mathrm{V}}}(\tau_{n-1})\ldots\widehat{\widetilde{\mathrm{V}}}(\tau_1)}_{\tau_n\geqslant\tau_{n-1}\geqslant\ldots\geqslant\tau_1\geqslant 0}. \tag{188}$$

В первом приближении это приводит к результату (161).

Вместо заключения

«Но тут застигло Шахерезаду утро, и она прекратила дозволенные речи. И сестра ее воскликнула: „О сестрица, как твой рассказ прекрасен, хорош, и приятен, и сладок!“»

[10]Упорядочение необходимо, потому что, вообще говоря, $\left[\widehat{\widetilde{\mathrm{V}}}(t_1),\, \widehat{\widetilde{\mathrm{V}}}(t_2)\right] \neq 0$ при $t_1 \neq t_2$.