



ХИМИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

ПЕТРОВ
СЕРГЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

ХИМФАК МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН
СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ. РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ
СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ.
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ
НА [VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).

ЕСЛИ ВЫ ОБНАРУЖИЛИ
ОШИБКИ ИЛИ ОПЕЧАТКИ,
ТО СООБЩИТЕ ОБ ЭТОМ,
НАПИСАВ СООБЩЕСТВУ
[VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).

Содержание

1 Лекция 1. Введение в квантовую механику. Часть 1.	7
1.1 Вступление.	7
1.2 Проблема абсолютно черного тела.	8
1.3 Представления о веществе в XX веке.	11
1.4 Теория поля как волновая теория.	16
2 Лекция 2. Введение в квантовую механику. Часть 2.	18
2.1 Опыты интерференции.	18
2.2 Фотоэффект.	19
2.3 Свет: волны или частицы.	21
2.4 Корпускулярно-волновой дуализм.	21
2.5 Анализ траекторий распространения света.	22
2.6 Гипотеза де Бройля.	23
2.7 Отсутствие траектории частицы и описание ее состояния.	24
3 Лекция 3. Определение состояния системы в квантовой механике.	29
3.1 Особенности волновой функции.	29
3.2 Постулат суперпозиции.	29
3.3 Понятие среднего значения.	30
3.4 Совпадение координаты и импульса.	32
3.5 Преобразование Фурье.	33
3.6 Волна де Бройля.	35
4 Лекция 4. Свойства и элементы пространства волновой функции.	36
4.1 Среднее значение импульса.	37
4.2 Постулат среднего значения.	38
4.3 Пространство волновой функции.	39
4.4 Элементы пространства волновой функции.	43
5 Лекция 5. Квантово-механические операторы и их свойства.	45
5.1 Квантово-механические операторы: определение и свойства.	45
5.2 Эрмитово сопряженный данному и эрмитов операторы.	48
5.3 Дисперсия волновой функции.	51
5.4 Собственные значения и собственные функции.	54

6	Лекция 6. Вырожденный спектр и уравнение Шредингера.	57
6.1	Вырожденный спектр.	57
6.2	Дельта функция.	58
6.3	Решение задачи.	61
6.4	Уравнение Шредингера.	63
6.5	Следствия уравнения Шредингера.	66
6.6	Независимость гамильтониана от времени.	67
7	Лекция 7. Особенности решения уравнения Шредингера.	70
7.1	Решение стационарного уравнения Шредингера.	70
7.2	Задача о бесконечной яме.	72
7.3	О причинах использования инструментария квантовой механики.	75
7.4	Замена реального потенциала в уравнении Шредингера.	76
8	Лекция 8. Решение стационарного уравнения Шредингера.	81
8.1	Оператор Гамильтона для решения стационарного уравнения Шредингера.	81
8.1.1	Вероятность нахождения осциллятора в диапазоне.	86
9	Лекция 9. Двумерный осциллятор и нестационарные состояния квантовой системы	89
9.1	Решение задачи про двумерный осциллятор	89
9.2	Вырождение	91
9.3	Построение оператора произведения величин	91
9.4	Нестационарные состояния квантовой системы	92
9.5	Соотношение замкнутости	94
9.6	Волновая функция при дискретном спектре	94
10	Лекция 10. Задача про атом водорода	97
10.1	Вступление	97
10.2	Задача про атом водорода	97
10.3	Координаты центра масс	98
10.4	Гамильтониан электрона и декартовы координаты	100
10.5	Значения собственных функций	104
11	Лекция 11. Задача про атом водорода и алгебра коммутаторов	106

11.1	Вступление	106
11.2	Радиальное уравнение для атома водорода	107
11.3	Рекурсия и главное квантовое число	110
11.4	Энергетический спектр	111
11.5	Квантовые скобки Пуассона	112
12	Лекция 12. Соотношение неопределенности, наблюдаемая и вопро- сы измерения в квантовой механике	114
12.1	Наиболее вероятное расстояние	114
12.2	Соотношение неопределенности Гейзенберга	115
12.3	Коммутатор из эрмитовых операторов	118
12.4	Понятие наблюдаемой	120
12.5	Вопросы измерения в квантовой механике	123
13	Лекция 13. Теория возмущений	126
13.1	Вступление	126
13.2	Постулат измерения	126
13.3	Возникновение теории возмущений и ее суть	128
13.4	Стационарная теория возмущений для невырожденных состояний и по- правка по энергии	130
13.5	Поправка волновой функции и условие сходимости	133
14	Лекция 14. Теория возмущений для вырожденного случая	135
14.1	Поправка по энергии атома гелия	135
14.2	Решение задачи для вырожденного случая	138
14.3	Линейный эффект Штарка	141
15	Лекция 15. Вариационный метод	145
15.1	Назначение вариационного метода	145
15.2	Вариационный принцип	145
15.3	Вариационная теорема	146
15.4	Примеры вариационного метода	147
16	Лекция 16. Нестационарная задача и предельный переход	149
16.1	Нестационарная задача	149
16.2	Предельный переход квантовой механики	150

17 Лекция 17. Классический переход и квазиклассическое приближение	153
17.1 Классический переход	153
17.2 Квазиклассическое приближение	155
18 Лекция 18. Механика Ландау и аппарат Дирака	158
18.1 К квазиклассическому переходу	158
18.2 Квантовая механика по Ландау	159
18.3 Квантовая механика по Дираку	162
19 Лекция 19. Операторы в формализме Дирака и теория обобщенного углового момента	164
19.1 Формализм Дирака	164
19.2 Операторы в формализме Дирака	164
20 Теория обобщенного углового момента	167
21 Лекция 20. Теория обобщенного углового момента и пространственное квантование	171
21.1 Теория обобщенного углового момента	171
21.2 Пространственное квантование	175
22 Лекция 21. Открытие спина электрона	177
23 Лекция 22. Антиккоммутация и значения стационарного релятивистского уравнения	182
23.1 Теория обобщенного углового момента	185
24 Лекция 23. Сложение моментов	188
25 Лекция 24. Вектор спина	193
25.1 Спин электрона и его направление	195
26 Лекция 25. Квантование твердого тела	198
26.1 Элементы теории представления	201
26.2 Эволюция квантовой системы	203

Лекция 1. Введение в квантовую механику. Часть 1.

Вступление.

Этот курс читается для студентов, которые уже знакомы с классической механикой и теорией поля. Несмотря на то, что квантовая механика, в каком-то смысле, противопоставляется классической, она все-таки тоже является **механикой**, но оперирует другими понятиями и имеет дело с другого рода объектами.

В классической механике мы имеем дело с такими понятиями как пространство, время, координата, скорость, масса и т.д. Они принимаются как само собой разумеющееся, то есть, мы не задаемся, например, вопросами "что такое пространство время?" или "что такое время?" (эти вопросы рассматриваются в курсе специальной теории относительности). В принципе, в теории поля мы также имеем дело с такими понятиями (может немного более общими), не вызывающими никакого сомнения.

Однако, помимо системы понятий в этих теориях, существует математический аппарат этих теорий, позволяющий решать динамические уравнения чтобы получить состояние системы. Более того, зная начальное состояние системы с помощью соответствующих уравнений можно предсказывать как система будет эволюционировать с течением времени. В этом смысле классическая механика и теория поля весьма похожи.

Обсудим основное отличие между классической механикой и теорией поля. В классической механике, мы, чаще всего, имеем дело с точечными частицами для которых находятся законы движения. В теории поля же, результатами решения динамического уравнения являются 6 функций пространства и времени: 3 компоненты электрического поля и 3 компоненты магнитного.

И классическая механика и теория поля показали свою состоятельность на практике. Для классической механики наиболее ярким примером является результат предсказания движения небесных тел, а для теории поля – появление радио и других электротехнических устройств.

И в конце 19-го века лорд Кельвин (Уильям Томсон) на одном из своих выступлений говорил, что "20-му веку отводилось только уточнение знаков после запятой в мировых константах". Однако, уже 27-го апреля 1900 года он читал лекцию под названием "тучи 19-го века над динамической теорией света". Тогда он обозначил две

тучи: из одной впоследствии родилась специальная теория относительности (1905 год), а из второй – в 1925-26 годах родилась квантовая механика Гайзенберга и др. Еще позднее появилось три работы Э. Шредингера, которые составили основу волновой механики.

Проблема абсолютно черного тела.

Может показаться, что квантовая и волновая механики являются противоречивыми понятиями, однако, впоследствии было показано, что это одна и та же наука, излагаемая немного по-разному.

Настоящий курс является именно курсом по волновой механике. Просто исторически так сложилось, что термин "квантовая механика" прижился в гораздо большей степени чем "волновая механика".

При изучении квантовой механики впервые столкнулись с такой проблемой как трудность восприятия понятий. Великий ученый Вигнер на этот счет говорил о непостижимой эффективности квантовой механики. Чтобы пояснить это приведем высказывание на этот счет другого великого исследователя Гелл-Мана: "все знают как пользоваться квантовой механикой, но никто толком ее не понимает".

В случае, например, с классической механикой такого не происходит, потому что она является опосредованием нашего повседневного опыта (мы видим движение небесных тел и т.д.).

Еще одна трудность, связанная с восприятием квантовой механики, возникает при сравнении с экспериментом. В классической механике и теории поля эксперимент проводимый над некоторой системой не влияет на состояние и эволюцию самой системы. В квантовой же механике процесс измерения может повлиять на состояние самой системы. Такое поведение, вообще говоря, является особенностью квантового мира, а процесс взаимодействия квантовой системы и измерительного прибора выходит за рамки квантовой механики.

Некоторым наукам можно поставить в соответствие некоторые символы, характеризующие их. Например, теории относительности можно поставить в соответствие символ c – скорость света.

Для квантовой механики символом служит h – постоянная Планка. Однако, после того как Дирак предложил вместо h использовать $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ наиболее распространенным

стал как раз символ \hbar – также называемый постоянной Планка.

Планк ввел постоянную h в 1900-м году в работе по исследованию излучения абсолютно черного тела. Абсолютно черное тело – такое тело, которое поглощает все падающее на него излучение. Этот термин был введен Кхиргоффом в 1860-м году, но еще в 1702-м году еще Ньютон замечал черные тела нагреваются светом легче всех остальных.

Абсолютно черное тело – это, конечно, некоторая физическая модель. Его можно представить как некоторую замкнутую полость с непроницаемыми (для электромагнитного излучения) стенками (Рис. 1.1). Пусть, внутри этой области в начальный момент времени поместили какие-то тела с температурами T_1 , T_2 , T_3 и т.д.

По прошествии какого-то времени наступит термодинамическое равновесие (Рис. 1.1) посредством обмена электромагнитным излучением тел друг с другом и стенками полости.

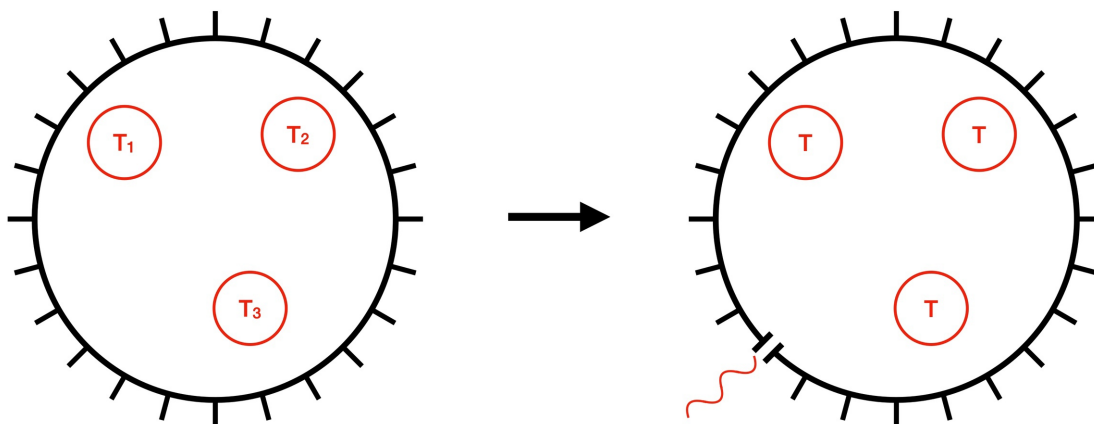


Рис. 1.1. Модель абсолютно черного тела: в начальный момент времени с помещенными внутри телами различной температуры (слева), и в момент наступления термодинамического равновесия (справа).

Примечание: Задача нахождения спектра излучения абсолютно черного тела привлекала большое число физиков в 19-ом веке. Чтобы ее решить и сегодня необходимо потратить достаточно много времени. Тем, кому хочется поподробнее изучить этот вопрос, советую обратиться к книге Джернера "Эволюция поня-

тий квантовой механики.". В ней изложена история с ссылками на оригинальные работы.

Теперь, если после наступления термодинамического равновесия сделать отверстие в полости (Рис. 1.1) то можно будет измерить излучение абсолютно черного тела. К концу 19-го века существовало две зависимости, описывающие излучение абсолютно черного тела (Рис. 1.2): формула Вина, которая работала только в области низких частот, и формула Рэлея-Джинса – в области высоких частот.

Понятно, что ни одна из этих формул не описывала реальную кривую зависимости спектральной плотности электромагнитного излучения ρ от частоты излучения. Например, если проинтегрировать кривую спектральной плотности излучения по всем частотам, то должна получиться полная энергия излучаемая абсолютно черным телом в единицу времени, то есть, конечное число. Однако, легко заметить, что кривые по формулам Вина и Рэлея-Джинса дадут расходящиеся интегралы.

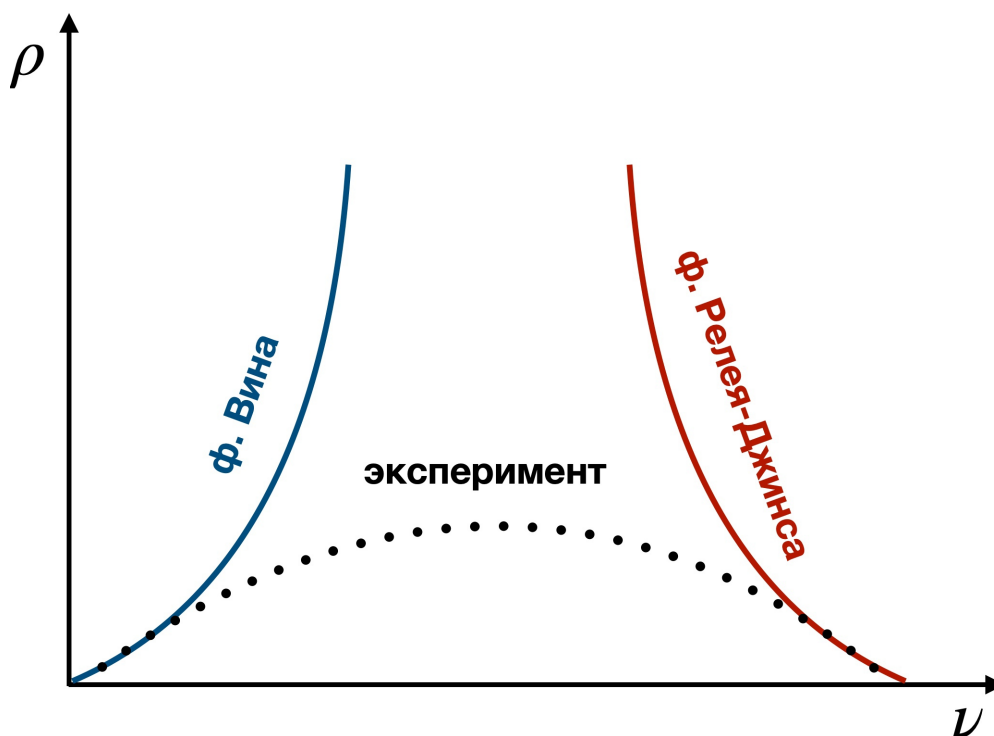


Рис. 1.2. Зависимость спектральной плотности электромагнитного излучения ρ от частоты излучения согласно формуле Вина (синяя линия); формуле Рэлея-Джинса (красная линия) и эксперименту (пунктир).

Свою формулу для зависимости спектральной плотности электромагнитного из-

лучения в 1900-м году предложил Планк:

$$\rho \sim \nu^2 \frac{\epsilon_0}{e^{-\epsilon_0 kT} - 1} \quad (1.1)$$

где ϵ_0 – некоторая константа, зависящая от частоты:

$$\begin{aligned} \epsilon_0 &= h\nu \\ h &\approx 6.6 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек} - \text{постоянная Планка} \end{aligned} \quad (1.2)$$

Пытаясь физически обосновать данную формулу, Планк придумал следующую концепцию: излучение, существующее внутри этой непроницаемой полости, создается набором различных гармонических осцилляторов с различными частотами ν , и энергия каждого из осцилляторов может принимать значения, кратные некоторой минимально разрешенной энергии ϵ_0 :

$$\epsilon_0, 2\epsilon_0, \dots = h\nu, 2h\nu, \dots$$

Энергия в таком случае излучается так называемыми "квантами" (порциями), что полностью противоречит классическому представлению, в рамках которого энергия должна излучаться непрерывно (то есть, сколь угодно малыми порциями).

Представления о веществе в XX веке.

К началу 20-го века люди уже знали что вещество состоит из атомов и молекул, однако, о структуре самого атома ничего не знали пока в 1911-м году в Манчестере Резерфорд не провел свои знаменитые опыты.

На момент проведения опытов уже были известны электроны и альфа-частицы. Опыт Резерфорда состоял в том, что на очень тонкую золотую фольгу был направлен сфокусированный пучок альфа-частиц, а наблюдатель фиксировал степень отклонения альфа-частиц при прохождении их сквозь фольгу (Рис. 1.3).

В результате опыта Резерфорд выяснил, что траектория альфа частиц в большинстве случаев либо менялась очень слабо, либо не менялась вовсе, при этом в тех редких случаях отклонения траектории находились даже такие, когда альфа-частица разворачивалась в противоположном направлении.

Это наблюдение позволило ему разработать планетарную модель атома. В рамках этой модели основная масса атома должна быть сосредоточена в небольшой, то-

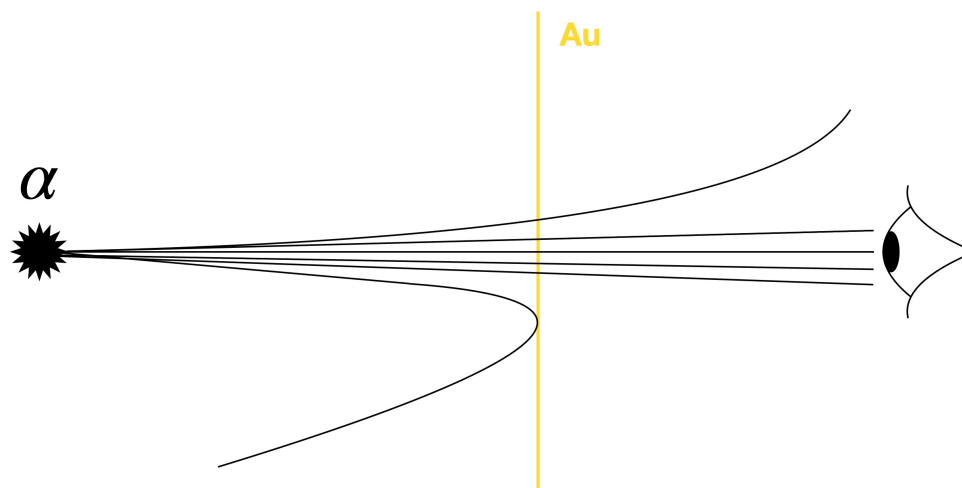


Рис. 1.3. Схематическое изображение опыта Резерфорда.

чечной положительно-заряженной области, вокруг которой находились электроны, которые не могли сильно повлиять на движения альфа-частицы.

В 1913-м году Н. Бор продолжил развитие планетарной модели атома. Начал он с простейшего случая – атома водорода. Согласно Бору атом водорода состоит из положительно заряженного ядра с зарядом Ze ($Z = 1$ для водорода) и электрона, вращающегося по круговой орбите вокруг ядра (Рис. 1.4).

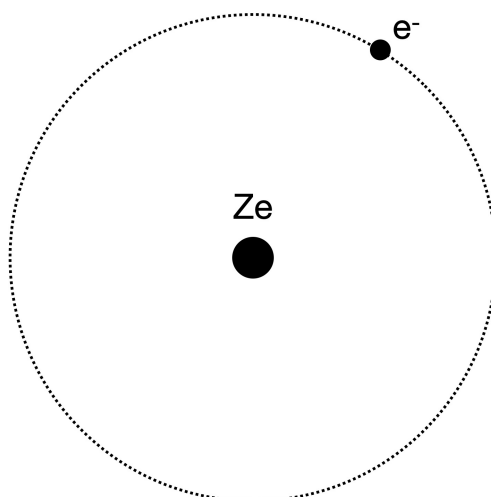


Рис. 1.4. Схематическое изображение модели атома Бора.

Заметим, что хотя данная концепция и очень напоминает вращение планеты вокруг солнца, для электрона используются исключительно круговые орбиты, в отличие от эллиптических планетарных орбит. Вспомним как выглядит зависимость

эффективного потенциала от расстояния в случае эффективного потенциала вида (Рис. 1.5):

$$U_{eff} \sim \frac{1}{r^2}$$

коими и являются потенциалы электрического и гравитационного взаимодействия.

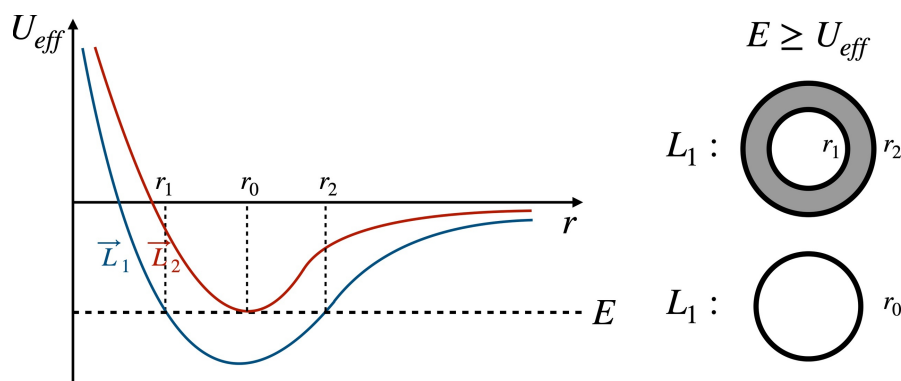


Рис. 1.5. Зависимость эффективного потенциала от расстояния для двух разных значений момента.

Как видно из рисунка, для некоторого фиксированного значения энергии E пересечение с потенциалом может достигаться в двух точках, и тогда, исходя из условия $E \geq U_{eff}$ тело может в пределах двух концентрических окружностей – например по эллипсу как в случае планет (случай \vec{L}_1).

Но, для данной задачи существует два интеграла движения: энергия и момент, то не меняя значение энергии можно изменить вид эффективного потенциала поменяв момент. Тогда, существует некоторое значение момента, при котором пересечение будет достигаться лишь в одной точке и тело будет иметь возможность двигаться лишь по одной единственной траектории – окружности (случай \vec{L}_2).

Для того, чтобы электрон двигался по круговой орбите (Рис. 1.4) должно соблюдаться сила притяжения между электроном и ядром должна быть равна центробежной силе:

$$\frac{mv^2}{a} = \frac{2e^2}{a^2} \quad (1.3)$$

где a – радиус орбиты.

Однако, такой подход неверен, поскольку в таком случае заряженная частица (электрон) движется с ускорением (центростремительным), а значит должен излучать энергию. Тогда теряя энергию электрон необратимо бы упал на ядро. Но такого, как известно не происходит.

Проводимые Майкельсоном опыты по измерению спектра атома водорода в солнечной короне показали, что устойчиво наблюдаются четыре линии (Рис. 1.6)

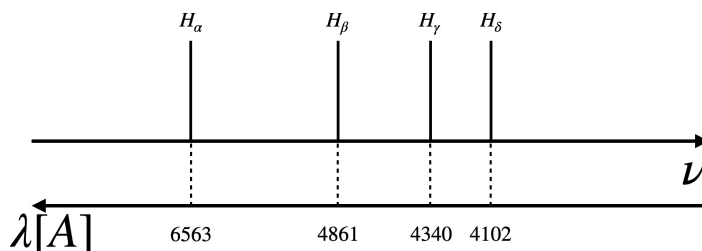


Рис. 1.6. Линии видимого спектра атома водорода в солнечной короне.

Позднее Бальмер описал количественно расположение этих линий и получил следующую формулу:

$$\nu = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad m = 3, 4, 5, 6, \dots$$

где R – постоянная Ридберга.

Из этих экспериментов понятно, что атом водорода живет сколь угодно долго, а значит, электрон на ядро все-таки не падает и ничего не излучает.

Тогда, в дополнение к классическому условию равенства сил (1.3), Бор ввел еще "квантовое" условие для величины момента:

$$2\pi l = nh$$

где $l = mva$ – момент движения; (1.4)

n – целое число

Подставляя квантовое условие (1.4) в классическое (1.3) находим возможные значения орбит электрона в атоме:

$$a = \frac{h^2}{4\pi^2 m Z e^2} n^2 \rightarrow a_n \quad (1.5)$$

Теперь найдем значения энергии, соответствующие данным квантованным орбитам:

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{Ze^2}{a} = -\frac{4\pi^2 m Z^2 e^4}{h^2} \frac{1}{2n^2} \rightarrow E_n \quad (1.6)$$

Обобщая полученное, приведем три постулата Бора:

- 1) Электрон может двигаться не по любой орбите, а только по избранной;

- 2) Находясь на избранной орбите электрон не излучает;
- 3) Частота излучения или поглощения атомом энергии определяется соотношением:

$$h\nu = E_n - E_m \quad (1.7)$$

где n и m – квантованные значения энергии на избранных орбитах.

Из третьего постулата можно как раз получить формулу Бальмера и, то есть, описать реальные наблюдения.

Продолжая исследования Бора, Зоммерфельд также написал уравнения для всевозможных орбит, при этом не выделяя круговые как Бор:

$$\begin{aligned} J_\varphi &= \oint P_\varphi d\varphi = l2\pi = n_\varphi h \\ J_r &= \oint P_r dr = n_r h \end{aligned} \quad (1.8)$$

где P_φ и P_r – обобщенные импульсы (интегралы движения); n_φ и n_r – целые числа. В результате, выражение для энергии записывается как:

$$E = \frac{2\pi^2 Z^2 e^4 m}{(J_\varphi + J_r)^2} \quad (1.9)$$

Здесь, как и в формуле Бора, интегралы кратны постоянной Планка и переходят в нее.

Теория поля как волновая теория.

Теория поля, построенная на базе уравнений Максвелла, является типично волновой теорией. Волны электромагнитного поля распространяются в пространстве со скоростью света, что ложится в основе описания всяческих явлений – например интерференции.

Рассмотрим типичный интерферометрический опыт – опыт Юнга 1801-го года (Рис. 1.7).

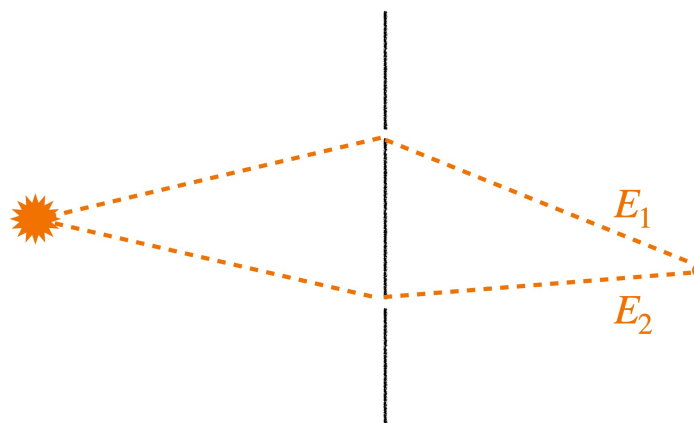


Рис. 1.7. Схема опыта Юнга на двух щелях.

В рамках концепции теории поля интерференция в опыте Юнга возникает в силу того, что свет проходит неодинаковый путь от источника до экрана и возникающая при этом разность фаз приводит к интерференции. Записывая в виде интенсивности легко показать, что:

$$I = (E_1 + E_2)^2 = E_1^2 + E_2^2 + 2E_1E_2\cos\varphi \quad (1.10)$$

где E_1 и E_2 – интенсивности излучения от первой и второй щели; φ – разность фаз.

Лекция 2. Введение в квантовую механику. Часть 2.

Опыты интерференции.

В прошлой лекции мы начали рассматривать опыт Юнга (Рис. 1.7). Электромагнитная волна в таком случае распространяется в виде плоской волны:

$$E_s \sim \cos(\omega t - kx) \quad (2.1)$$

При этом должно выполняться требование когерентности волн – плоская волна (2.1) должна излучаться достаточно долго, и начальная фаза волны должна быть одной и той же в любой момент времени.

Результирующее поле в некоторой выбранной точке на экране, согласно принципу суперпозиции, задается как:

$$E_{\text{э}} = E_1 + E_2 \quad (2.2)$$

Каждую из волн, при этом, можно представить как:

$$E_i \sim \cos(\omega t - kl_i) \quad (2.3)$$

где l_i – путь, проходимый волной от источника излучения до выбранной точки на экране; k – пространственная частота; $i = \{1, 2\}$.

Результирующая энергия выражается как:

$$|E_{\text{э}}|^2 = |E_1|^2 + |E_2|^2 + 2E_1E_2 \cos(\omega t - kl_1) \cos(\omega t - kl_2) \quad (2.4)$$

Преобразовывая это выражение, можно показать, что результирующая энергия имеет следующую зависимость:

$$E_{\text{э}} \sim \cos \frac{\delta}{2} \cos \left(\omega t - k \frac{l_1 + l_2}{2} \right) \quad (2.5)$$

где

$$\delta = \frac{l_1 - l_2}{\lambda} \quad (2.6)$$
$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

То есть, в зависимости от разности хода волн, δ может изменяться от нуля, до какой-то величины, и, тогда, косинус может принимать значения от нуля до единицы. Это и приводит к образованию интерференционных полос.

Таким образом, подобные интерференционные опыты подтверждают волновую природу электромагнитной теории.

Фотоэффект.

В 1904 году Ленардом было обнаружено явление фотоэффекта. Изложим суть эксперимента (Рис. 2.1). В стеклянную колбу, из которой откачан воздух, помещали незамкнутые катод и анод, находящиеся под напряжением для создания между ними разности потенциалов. К ним также был подключен амперметр для фиксации тока между катодом и анодом. Поскольку катод и анод разъединены, а разности потенциалов недостаточно для образования разряда между ними (напряжение было специально подобрано таким образом, чтобы разности потенциалов не хватило чтобы вырвать свободные электроны из катода), то и тока в цепи нет.

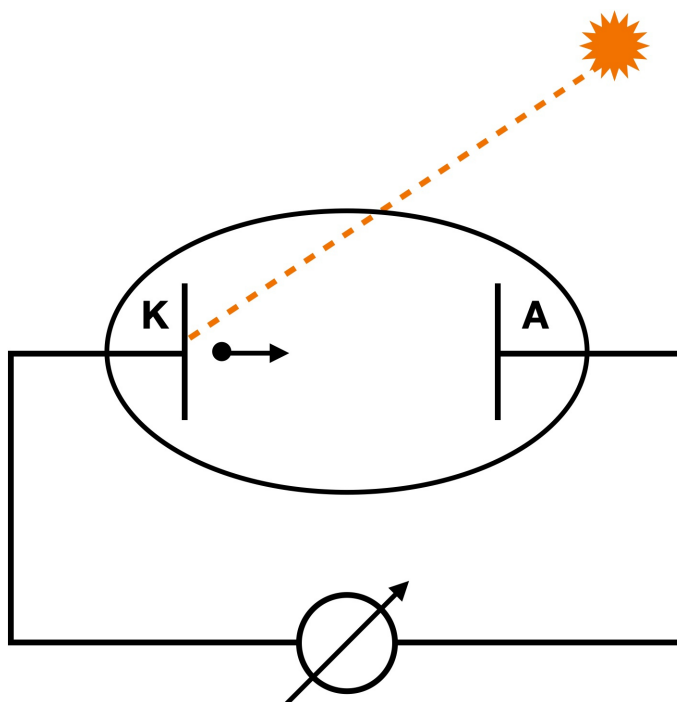


Рис. 2.1. Схема эксперимента по изучению фотоэффекта.

Однако, если направить на катод электромагнитное излучение (например осветить ультрафиолетом), то энергия, переносимая излучением, будет "выбивать" свободные

электроны, вследствие чего в цепи возникнет, так называемый, фототок.

Но, ток в цепи будет возникать только если частота электромагнитного излучения будет выше некоторого порогового значения $\nu_{\text{пор}}$, определяемого составом катода (Рис. 2.2). А сила тока в цепи i_f зависит от интенсивности излучения I (Рис. 2.2).

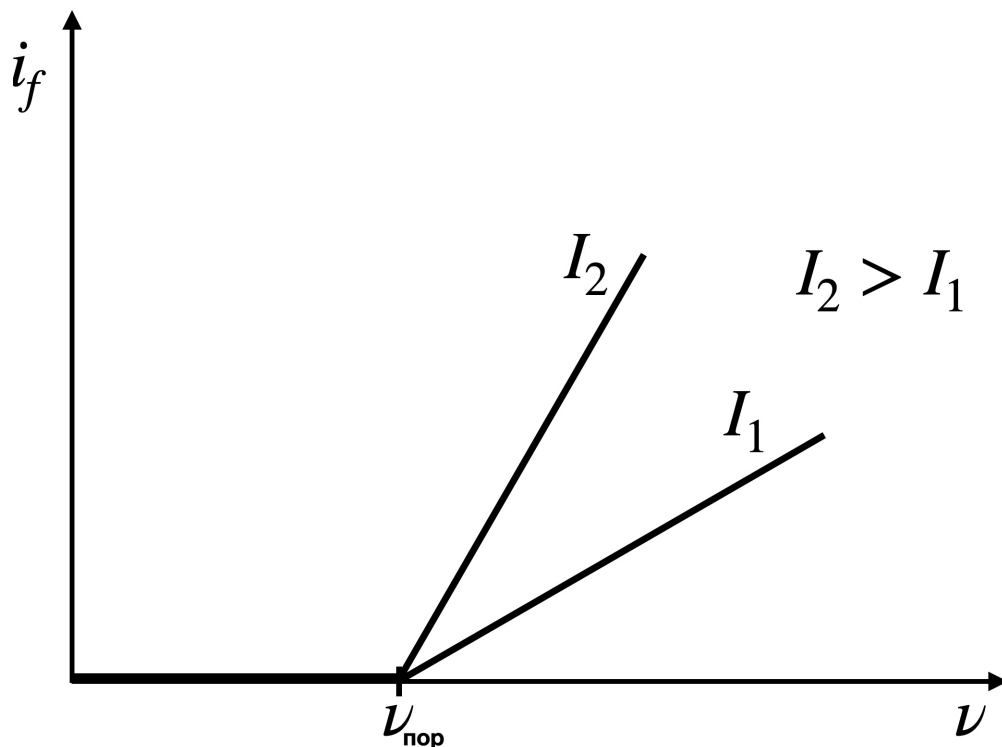


Рис. 2.2. Зависимость фототока от частоты и интенсивности излучения, падающего на катод.

В 1905 году Эйнштейн выдвинул гипотезу о том, что на поверхность катода падают не просто волны электромагнитные волны, а отдельные частицы – фотоны с энергией $h\nu$.

Энергия фотонов при этом расходуется на то, чтобы выбить электрон из катода – так называемая работа выхода W .

И, если $h\nu > W$, то электрон выбивается и катода и даже обладает некоторой кинетической энергией

$$h\nu = W + \frac{1}{2} m\nu^2 \quad (2.7)$$

А если $h\nu < W$, то электрон не выбивается и ток в цепи не наблюдается.

Исходя из этого эксперимента можно сделать вывод, что свет является потоком частиц.

Свет: волны или частицы.

Итак, мы рассмотрели два эксперимента, один из которых свидетельствует о волновой природе света, а другой – о корпускулярной (корпускула – частица). Имеем парадокс.

Рассмотрим снова опыт Юнга (Рис. 1.7). Как уже было сказано, результатом этого эксперимента является наблюдение интерференционной картины – концентрических светлых и темных колец.

Теперь, пусть вместо экрана используется фото пленка. Тогда, для того чтобы зафиксировать интерференционную картину это пленку нужно подвергать воздействию света в течение некоторого времени. Предположим, например, что чтобы получить отчетливую картину нужно два часа. А что если засвечивать не два, а один час? полчаса? еще меньше?

В 1950 году Фабрикант провел соответствующие опыты с минимальным (насколько это возможно) временем засветки. И, как оказалось, при времени засветки стремящимся к нулю, на пленке можно было рассмотреть отдельные точки. Увеличивая время засветки точек становится больше, пока они не начинают сливаться в непрерывную интерференционную картину. То есть, в предельном случае, свет воздействовал на пленку порционно – отдельными частицами. То есть свет – все-таки частица? Парадокс разрешен? На самом деле нет.

Корпускулярно-волновой дуализм.

Теперь попробуем разбить опыт Юнга на два, казалось бы, взаимодополняющих друг друга опыта – будем закрывать поочередно то одну, то другую щель.

В таком случае, результирующая энергия переданная светом на экран в первом случае (щель 1 – открыта, а щель 2 – закрыта):

$$|E_{\text{э}}|^2 = |E_1|^2$$

а во втором (щель 1 – закрыта, а щель 2 – открыта):

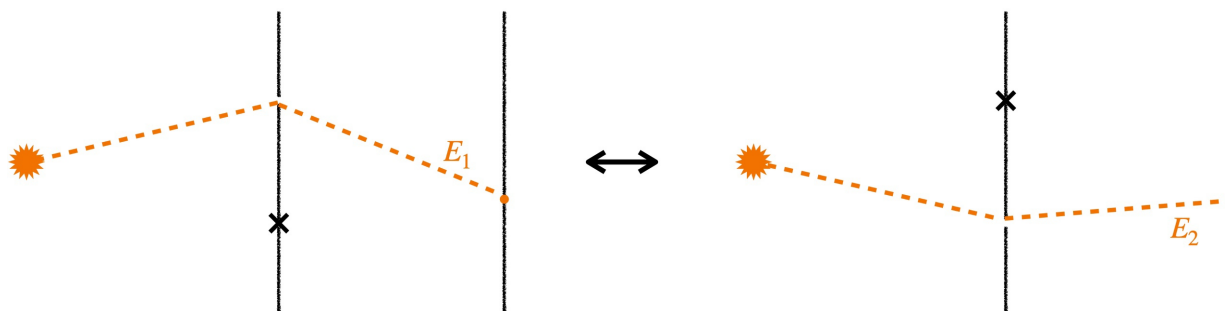


Рис. 2.3. Опыт Юнга с одной из щелей.

$$|E_3|^2 = |E_2|^2$$

Но если открыть обе щели, то энергия будет вовсе не

$$|E_3|^2 = |E_1|^2 + |E_2|^2$$

Она будет даваться выражением (1.10), включающим в себя интерференционный член.

То есть, с одной стороны, взаимодействие света с веществом происходит порционно и говорит о корпускулярной природе света, а с другой – распространение света говорит о его волновой природе. Такая двойкая природа света получило названия корпускулярно-волновой дуализм.

Анализ траекторий распространения света.

Продолжим рассмотрение опытов по интерференции света в пределе сколь угодно малого времени засветки. Как уже было сказано, в предельном случае на экране можно зафиксировать одиночный фотон (Рис. ??). Можно ли предсказать в какой точке окажется в таком случае фотон?

Интуитивно понятно, что это случайный процесс и чтобы разобраться обратимся к полной интерференционной картине (Рис. ??). Понятно, что в области светлых колец попадает много фотонов, а в области темных – не попадают вовсе. Это можно также интерпретировать как и то, что в области светлых полос попало больше энергии, которая в свою очередь пропорциональна квадрату напряженности результирующего поля $\sim |E_3|^2$.

Но тогда можно с уверенностью сказать, что фотон скорее всего прилетит туда, где будет образовано светлое кольцо и, тогда, вероятность появления фотона в некоторой точке экрана также будет пропорциональна квадрату напряженности результирующего поля $\sim |E_{\Sigma}|^2$.

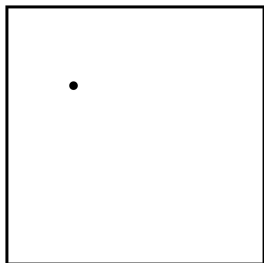


Рис. 2.4. Одиночный фотон на пленке.

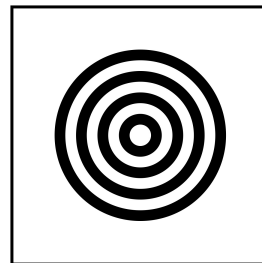


Рис. 2.5. Интерференционная картина на пленке.

Таким образом, свет испускается и поглощается как отдельные частицы, а распространяется как волны. В таком случае мы отказываемся от траекторий и используем вероятностное распределение.

Гипотеза де Бройля.

В 1923 году французский физик Луи де Бройль предложил идею о том, что раз электромагнитное поле проявляет корпускулярные свойства и обладает двойственной природой, то может и частицы могут проявлять волновые свойства?

Электромагнитное излучение записывается в виде плоской волны через экспоненту:

$$e^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)}$$

где выполняется соотношение

$$\frac{\omega}{k} = c$$

Гипотеза же де Бройля состояла в том, что для свободный электрон также можно охарактеризовать плоской волной в виде

$$e^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)}$$

для которой выполнены соотношения

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}$$

$$E = \omega \hbar$$

где \vec{p} – импульс электрона, а

$$E = \frac{p^2}{2m}$$

– его энергия.

То есть, двойственную природу проявляют не только фотоны, но и массивные частицы.

В 1927 году были проведены опыты, в результате которых электроны, направленные на кристаллическую решетку, впоследствии образовывали интерференционную картину на экране. В дальнейшем подобные опыты были проведены и для более тяжелых частиц.

Отсутствие траектории частицы и описание ее состояния.

Мы разобрали, что, как и свет, частицы материи могут в одних условиях вести себя как частицы, а в других как волны. Это приводит нас к отказу рассмотрения распространения квантовых частиц по траекториям. В 1927 году Гайзенберг высказал это утверждение в виде принципа неопределенности.

На этом введение можно считать законченным. Переходим к рассмотрению непосредственно квантовой механики.

Начнем с постулатов квантовой механики:

Постулат 1: Динамическое состояние квантовой частицы в данный момент времени полностью описывается волновой функцией, являющейся функцией координат

$$\psi = \psi(x, t) \tag{2.8}$$

При этом волновая функция имеет статистический характер, то есть, вероятность нахождения частицы в данный момент времени в диапазоне $[x, x + dx]$ равна $|\psi|^2 dx$

или $|\psi|^2 dx dy dz$. Величина $|\psi|^2$, в таком случае, имеет смысл плотности вероятности, а сама волновая функция ψ – амплитуды вероятности.

Покажем как считать вероятности. Сначала рассмотрим некоторый объем $dx dy dz$ в декартовой системе координат (Рис. 2.6). Тогда вероятность обнаружения частицы в этом объеме равна:

$$p = \int |\psi|^2 dx dy dz \quad (2.9)$$

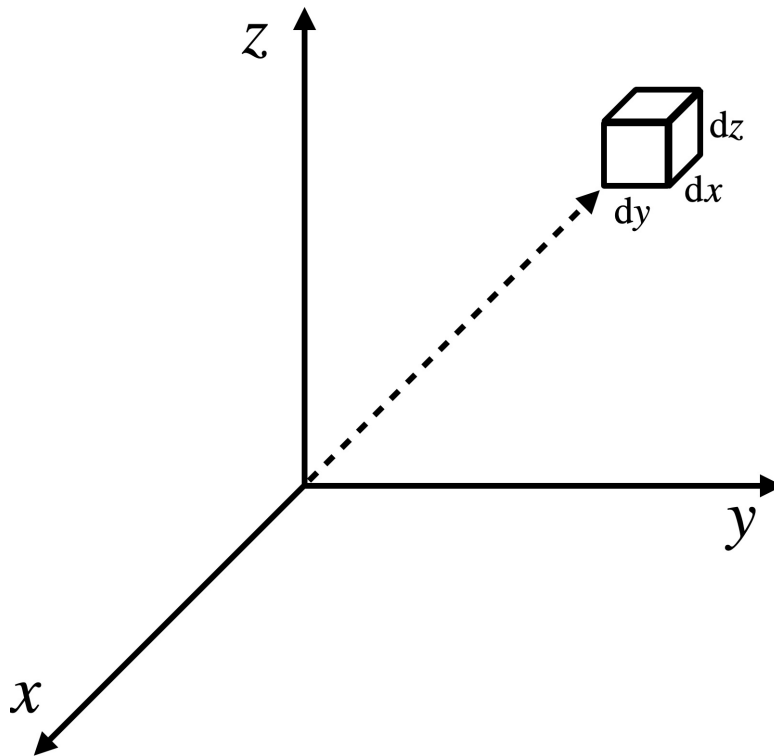


Рис. 2.6. Выделенный объем $dx dy dz$ в декартовой системе координат.

Если теперь, например, взять две частицы, нахождение одной из которых нас не интересует, а вероятность нахождения другой необходимо узнать. В первую очередь, волновая функция этой пары частиц будет зависеть уже и от координат первой, и от координат второй:

$$\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) \quad (2.10)$$

Тогда, чтобы узнать плотность вероятности нахождения первой частицы в пространстве, при условии, что нахождение второй не важно, необходимо проинтегрировать квадрат волновой функции по координатам второй частицы во всем пространстве:

$$\int |\psi|^2 d\vec{r}_2$$

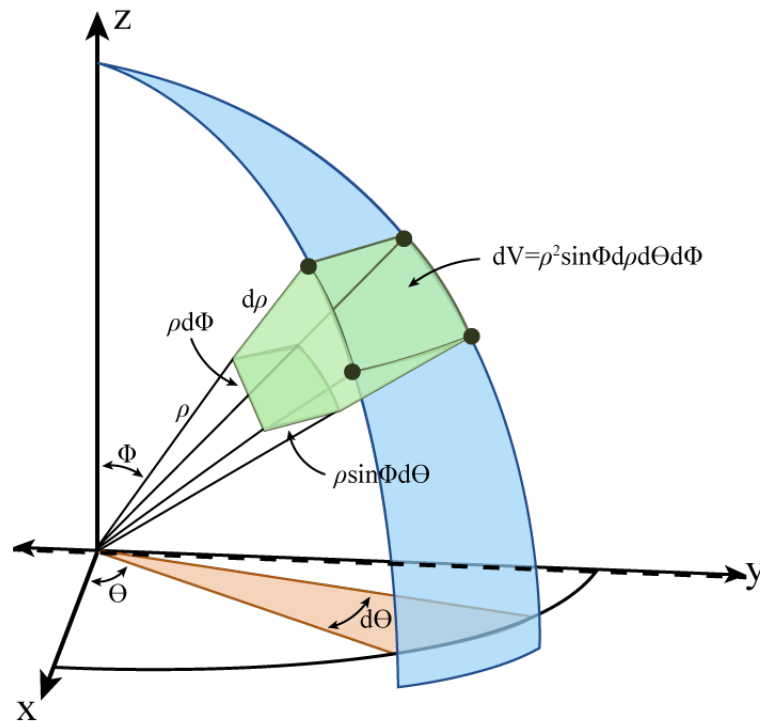
И далее, чтобы найти вероятность нахождения первой частицы в объеме $dx dy dz$ нужно также воспользоваться формулой (2.9).

Если в задаче система обладает сферической симметрией (например электрон в атоме водорода), то удобнее использовать сферические координаты r , θ и φ :

$$\psi = \psi(r, \theta, \varphi)$$

Переходя от декартовых координат к сферическим, запишем элемент объема в сферических координатах (Рис. 2.7):

$$\begin{aligned} x &\rightarrow r \sin \theta \cos \varphi \\ y &\rightarrow r \sin \theta \sin \varphi \\ z &\rightarrow r \cos \theta \\ dV = dx dy dz &\rightarrow r^2 \sin \theta dr d\varphi d\theta \end{aligned} \quad (2.11)$$



Calcworkshop.com

Рис. 2.7. Элемент объема в сферических координатах.

Тогда вероятность нахождения частицы в некотором объеме $dV = r^2 \sin \theta dr d\varphi d\theta$ вычисляется как:

$$p = \int |\psi|^2 r^2 \sin \theta dr d\varphi d\theta \quad (2.12)$$

Также стоит сказать о нормировке волновой функции. Поскольку квадрат волновой функции имеет смысл плотности вероятности, а само значение вероятности, как

известно, имеет максимальное значение равное единице, то интегрирование квадрата волновой функции по всему пространству должно давать единицу:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx dy dz = 1 \quad (2.13)$$

Физический смысл данной нормировки прост и интуитивен – с вероятностью = 1 частица где-нибудь в пространстве да находится.

Лекция 3. Определение состояния системы в квантовой механике.

Особенности волновой функции.

Мы закончили прошлую лекцию формулировкой первого постулата квантовой механики: "Динамическое состояние системы полностью определяется заданием ее волновой функции. Волновая функция является функцией координат и времени."

В классической механике чтобы задать состояние системы нужно знать, например, значения всех координат в любой, наперед заданный, момент времени, если известны начальные значения этих координат (начальные условия). Динамические уравнения, которые для этого используются, в некотором смысле являются законами природы.

В формулировке первого постулата квантовой механики постулируется существование волновой функции. Где же брать эту волновую функцию?

Можно предположить, что по аналогии с классической механикой должно быть какое-то динамическое уравнение, решением которого будет является волновая функция.

В отличие от классической механики может показаться, что в квантовой механике система определяется неполным образом, поскольку волновая функция носит вероятностный смысл. В таком случае, в рамках квантовой механики, траектория невозможна в принципе, поскольку траектория подразумевает знание определенных координаты и скорости частицы, а не их вероятностные распределения.

То есть, хотя мы и постулируем, что волновая функция определяет состояние системы, но стоит помнить, что это состояние определяется не с той степенью полноты как мы привыкли в классической механике. И это не свидетельствует о какой-то неполноте квантовой механики, это устройство природы.

Постулат суперпозиции.

Постулат 2 (постулат суперпозиции): Если возможны состояния квантовой системы, описываемое волновыми функциями ψ_1 и ψ_2 :

$$\psi_1 = \psi_1(x, t)$$

$$\psi_2 = \psi_2(x, t)$$

то возможно и некоторое состояние ψ , являющиеся линейной комбинацией состояний ψ_1 и ψ_2 :

$$C_1\psi_1 + C_2\psi_2$$

Понятие среднего значения.

Введем понятие среднего значения в теории вероятности. Пусть, величина Q_1 выпадает с вероятностью P_1 , а Q_2 – с вероятностью P_2 и т.д. Тогда, если выполнено:

$$\sum_i^N P_i = 1$$

То среднее значение величины Q может быть вычислено по формуле:

$$\bar{Q} = \sum_i^N Q_i P_i \quad (3.1)$$

В случае непрерывного распределения величины Q , значение среднего вычисляется с помощью интеграла:

$$\bar{Q} = \int_{Q_a}^{Q_b} Q \rho(Q) dQ \quad (3.2)$$

при условии нормировки вероятности:

$$\int_{Q_a}^{Q_b} \rho(Q) dQ = 1$$

Написанное выше, это то, как в классической теории вероятности вычисляется среднее значение.

Рассмотрим как вычисляется среднее в квантовой механике. Для начала рассмотрим некоторую квантовую частицу, движущуюся одномерно вдоль оси X в интервале $[a, b]$ (Рис. 3.1). Далее, разобьем этот интервал на некоторые достаточно маленькие интервалы одинаковой величины. Тогда, вероятность нахождения частицы в данном i -том интервале дается выражением:

$$p_i = |\psi_i|^2 \Delta x \quad (3.3)$$

где ψ_i – значение волновой функции в некоторой точке внутри i -го интервала.

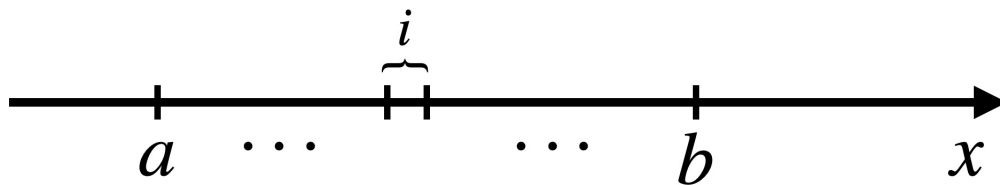


Рис. 3.1. Одномерное движение квантовой частицы в интервале $[a, b]$.

Далее необходимо будет отнормировать волновую функцию:

$$\int_a^b |\psi|^2 dx = 1$$

После чего, согласно формуле (3.2) можно найти среднее значение координаты частицы:

$$\bar{x} = \int_a^b x |\psi|^2 dx = \int_a^b \psi^* x \psi dx \quad (3.4)$$

где мы воспользовались разложением квадрата комплексной величины:

$$|\psi|^2 = \psi \psi^* = \psi^* \psi$$

Описанное выше также справедливо и для движения частицы на бесконечной прямой, необходимо только соблюдение условия нормировки.

Аналогично среднее значение вычисляется и в случае трехмерного движения:

$$\bar{\vec{x}} = \int \psi^* \vec{r} \psi d\vec{r} \quad (3.5)$$

Также, если имеем дело с некоторой функцией координаты

$$F = F(x)$$

то среднее находится аналогично

$$\bar{F} = \int \psi^* F(x) \psi dx \quad (3.6)$$

Совпадение координаты и импульса.

Согласно классической механике (в формализме Гамильтона) известно, что координаты и сопряженные с ними импульсы являются равноправными динамическими переменными связанными уравнениями Гамильтона непосредственно через Гамильтониан.

Теперь посмотрим как это будет в случае квантовой механики. Рассмотрим, для простоты, снова одномерное движение квантовой частицы. Тогда ее волновая функция будет функцией координаты и времени:

$$\psi = \psi(x, t)$$

Однако, волновая функция квантовой частицы может быть также задана и в импульсном представлении, то есть как функция импульса частицы и времени:

$$\phi = \phi(p, t)$$

которая имеет тот же смысл амплитуды вероятности, а среднее значение импульса вычисляется согласно формуле:

$$\bar{p} = \int \phi^* p \phi \, dp \quad (3.7)$$

Но например, как быть в случае если дана волновая функция в импульсном виде, а нужно найти среднюю координату, или наоборот? Для ответа на этот вопрос нам понадобится формализм преобразований Фурье.

Преобразование Фурье.

Пусть, имеется некоторая функция координаты

$$f = f(x)$$

Тогда переход к переменной k осуществляется с помощью **прямого преобразования Фурье**:

$$F(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-ikx} dx \quad (3.8)$$

$F(k)$ называют образом функции $F(x)$.

Обратное преобразование Фурье выполняется согласно формуле:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} F(k) e^{ikx} dk \quad (3.9)$$

Применять преобразования Фурье к функции $f(x)$ можно в случае сходимости интеграла от этой функции на бесконечности, то есть

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx < \infty$$

Это условие будет выполнено при сходимости интеграла квадрата функции:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |f(x)|^2 dx < \infty$$

Впоследствии нам будет удобнее использовать именно последнее условие.

Выпишем пару утверждений, которые нам понадобятся в дальнейшем.

Если функция $f(x)$ имеет в качестве образа функцию $F(k)$, то образом ее производной $\frac{\partial f}{\partial x}$ будет функция $ik F(k)$.

Если функция $f(x)$ имеет в качестве образа функцию $F(k)$, а функция $g(x)$ имеет в качестве образа функцию $G(k)$, тогда выполнено

$$\int g^*(x) f(x) dx = \int G^*(k) F(k) dk \quad (3.10)$$

Данное выражение носит название теоремы Парсевала.

Далее воспользуемся аналогией с теорией электромагнитного поля. Пусть, задана функция электрического поля от координаты $E(x, t = 0)$. Запишем для него обратное преобразование Фурье:

$$E(x, t = 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} F(k) e^{-ikx} dx \quad (3.11)$$

Тогда функцию $F(k)$ можно выразить как

$$F(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} E(x, t = 0) e^{ikx} dx \quad (3.12)$$

Домножим последнее выражение (3.12) на $e^{-i\omega t}$:

$$F(k) e^{-i\omega t} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} E(x, t = 0) e^{i(kx - \omega t)} dx \quad (3.13)$$

что является ни чем иным, как разложением по плоским электромагнитным волнам, где $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ - волновой вектор.

Опытной реализацией этого выражения являются опыты Ньютона по изучению дисперсии (разложение белого света на составляющие цвета при прохождении через треугольную призму).

Волна де Бройля.

Как уже было сказано, согласно гипотезе де Бройля, поток квантовых частиц может быть представлен в виде плоской волны вида $e^{i(kx-\omega t)}$, но вместо соотношения $\frac{\omega}{k} = c$, используемого в теории электромагнитного поля, в квантовой механике используются следующие соотношения:

$$\begin{aligned} p &= \hbar k \\ E &= \hbar \omega \end{aligned} \tag{3.14}$$

И теперь, используя преобразование Фурье и эти соотношения можем выразить волновую функцию от координаты $\psi(x, t)$ через импульс:

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(p) e^{\frac{i}{\hbar}(px-Et)} dp \tag{3.15}$$

То есть, волновую функцию в импульсном представлении можно интерпретировать как Фурье-образ волновой функции в координатном представлении.

Лекция 4. Свойства и элементы пространства волновой функции.

На прошлой лекции, на основании того, что координаты и, сопряженные с ними, импульсы являются равноправными динамическими переменными, высказали следующее утверждение: если постулировать существование волновой функции как функции координат и времени, то должна существовать также и волновая функция, зависящая от импульса и времени.

Обе эти функции, если они описывают одно и то же состояние, должны быть каким-то образом связаны. Для того чтобы связать их, мы использовали интегралы Фурье:

$$F(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(k) e^{i(kx - \omega t)} dk$$

где

$$\frac{\omega}{k} = c$$

По условию существования интеграла Фурье, квадрат раскладываемой функции (амплитуда поля) должен быть интегрируем в всем пространстве. С физической точки зрения это означает, что энергия поля, которая пропорциональна квадрату его амплитуды, должна быть конечной.

Теперь, если вместо плоской электромагнитной волны взять волну де Бройля:

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(p, t) e^{\frac{i}{\hbar}(px - Et)} dp \quad (4.1)$$

где

$$\begin{aligned} p &= \hbar k \\ E &= \hbar \omega \end{aligned} \quad (4.2)$$

В этом случае, импульсный вид волновой функции квантовой системы является Фурье-образом координатной волновой функции.

Также мы рассматривали два важных соотношения из теории интегралов Фурье. Если имеются две функции $f(x)$ и $g(x)$ с Фурье-образами $F(k)$ и $G(k)$ соответственно:

$$f(x) \rightarrow F(k)$$

$$g(x) \rightarrow G(k)$$

то справедлива теорема Парсеваля:

$$\int_{-\infty}^{\infty} g^*(x) f(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} G^*(k) F(k) dk \quad (4.3)$$

Следующее полезное соотношения записывается как

$$\frac{\partial f}{\partial x} = ikF \quad (4.4)$$

Среднее значение импульса.

После того, как мы записали связь между импульсным и координатным видами волновой функции, выясним как вычисляется среднее значение импульса, если, как было показано ранее, среднее значение координаты вычисляется следующим образом:

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) x \psi(x) dx \quad (4.5)$$

Аналогично можно записать и для среднего значения импульса:

$$\bar{p} = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(p) p \phi(p) dp \quad (4.6)$$

Используя теорему Парсиваля (4.3) и соотношение (4.4), перепишем выражение (4.6). Будем рассматривать множитель $\phi^*(p)$ как G^* , а $p \phi(p)$ как F (см. теорему Парсиваля). Тогда:

$$\bar{p} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x} dx \quad (4.7)$$

Перепишем это выражение в виде:

$$\bar{p} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{p} \psi dx \quad (4.8)$$

где

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \quad (4.9)$$

– **оператор импульса** в координатном представлении в квантовой механике.

В трехмерном случае оператор импульса записывается как

$$\hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i} \left\{ \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right\} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \quad (4.10)$$

Теперь зададимся вопросом: если мы можем вычислить среднее значение импульса с помощью волновой функции в координатном представлении, то можно ли сделать обратное, и вычислить среднее значение координаты с помощью волновой функции в импульсном представлении?

Да можно. Аналогично (4.8) запишем

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^* \hat{x} \phi dp \quad (4.11)$$

при этом оператор координаты в импульсном представлении записывается как

$$\hat{x} = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p} \quad (4.12)$$

Постулат среднего значения.

Пусть, имеется некоторая величина $F = F(\vec{r}_i, \vec{p}_i, t)$, зависящая от времени, координаты \vec{r} и импульса \vec{p} частицы. В силу вероятностного характера квантовой механики, значения этой величины будут также носить вероятностный характер, поэтому первой характеристикой этой величины должно быть ее среднее значение \bar{F} .

Третий постулат квантовой механики – это постулат о среднем значении любой произвольной физической величины.

Пусть, имеется некоторая физическая величина

$$F = F(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, t)$$

Квантовая система, к которой относится эта величина, описывается волновой функцией

$$\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, t)$$

Тогда, среднее значение величины \bar{F} вычисляется как

$$\bar{F} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{A} \psi d\vec{r}_1 d\vec{r}_1 \dots \quad (4.13)$$

где \hat{A} – оператор, соответствующий величине F :

$$\hat{A} = F(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \hat{p}_1, \hat{p}_2, \dots, t)$$

Рассмотрим пример. Пусть дана функция кинетической энергии T :

$$T = \frac{1}{2m} p^2$$

Вспоминая, что соответствующий величине импульса оператор записывается как

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla$$

Запишем соответствующий оператор кинетической энергии \hat{T} :

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$$

где $\Delta = \nabla^2$ – оператор Лапласа.

В случае полной энергии

$$E = T + U$$

В координатном представлении, к уже выписанному оператору кинетической энергии \hat{T} нужно будет просто прибавить величину потенциальной энергии U , поскольку потенциальная энергия является функцией координат, операторы которых, в координатном представлении, представляют собой сами же величины.

Пространство волновой функции.

Пусть, все множество волновых функций, с помощью которых можно описать динамическое состояние той или иной квантовой системы, образуют пространство. Что это будет за пространство?

В первую очередь, оно будет линейным, поскольку работает постулат суперпозиции: любая линейная комбинация двух элементов данного пространства также образует элемент этого пространства.

Также, данной пространство будет евклидовым, то есть в нем должно быть задано скалярное произведение. Зададим его.

Каждой паре двух элементов из линейного пространства волновых функций ψ и ϕ поставим в соответствие число (ψ, ϕ) , которое назовем скалярным произведением и вычислять его будем следующим образом:

$$\psi, \phi \rightarrow (\psi, \phi) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \phi dx \quad (4.14)$$

Исходя из формулировки, скалярное произведение обладает следующими свойствами:

1) Комплексное сопряжение:

$$(\psi, \phi) = (\phi, \psi)^* \quad (4.15)$$

2) Неотрицательность нормы волновой функции:

$$(\psi, \psi) \geq 0 \quad (4.16)$$

3) Линейность скалярного произведения по второму аргументу:

$$(\psi, c_1\phi_1 + c_2\phi_2) = c_1(\psi, \phi_1) + c_2(\psi, \phi_2) \quad (4.17)$$

и антилинейность по первому:

$$(c_1\psi_1 + c_2\psi_2, \phi) = c_1^*(\psi_1, \phi) + c_2^*(\psi_2, \phi) \quad (4.18)$$

4) Если скалярное произведение

$$(\psi, \phi) = 0$$

то элементы ψ и ϕ – ортогональны друг другу.

5) Неравенство Шварца (или неравенство Коши-Буняковского): для любых двух элементов евклидова пространства ψ и ϕ справедливо:

$$|(\psi, \phi)|^2 \leq (\psi, \psi) (\phi, \phi) \quad (4.19)$$

Для доказательства данного неравенства необходимо будет взять следующий элемент:

$$\phi = \phi_1 + \lambda \phi_2$$

где λ – комплексное число.

И посчитать его произведение само на себя и показать что:

$$(\phi_1 + \lambda \phi_2, \phi_1 + \lambda \phi_2) \geq 0$$

Покажем это:

$$\begin{aligned} (\phi_1 + \lambda \phi_2, \phi_1 + \lambda \phi_2) &= \\ &= (\phi_1, \phi_1) + \lambda^* (\phi_2, \phi_1) + \lambda (\phi_1, \phi_2) + \lambda \lambda^* (\phi_2, \phi_2) \end{aligned}$$

Далее, в силу того, что λ – любое комплексное число, зададим его следующим образом:

$$\begin{aligned} \lambda &= -\frac{(\phi_2, \phi_1)}{(\phi_2, \phi_2)} \\ \lambda^* &= -\frac{(\phi_2, \phi_1)^*}{(\phi_2, \phi_2)} = -\frac{(\phi_1, \phi_2)}{(\phi_2, \phi_2)} \end{aligned}$$

Подставляя в выражение выше, получаем

$$\begin{aligned} &(\phi_1, \phi_1) + \lambda^* (\phi_2, \phi_1) + \lambda (\phi_1, \phi_2) + \lambda \lambda^* (\phi_2, \phi_2) = \\ &= (\phi_1, \phi_1) - \frac{(\phi_1, \phi_2)}{(\phi_2, \phi_2)} (\phi_2, \phi_1) - \frac{(\phi_2, \phi_1)}{(\phi_2, \phi_2)} (\phi_1, \phi_2) + \frac{(\phi_2, \phi_1)}{(\phi_2, \phi_2)} \frac{(\phi_1, \phi_2)}{(\phi_2, \phi_2)} (\phi_2, \phi_2) = \\ &= (\phi_1, \phi_1) - \frac{(\phi_1, \phi_2) (\phi_2, \phi_1)}{(\phi_2, \phi_2)} \geq 0 \end{aligned}$$

Что аналогично

$$(\phi_1, \phi_1) (\phi_2, \phi_2) - |(\phi_1, \phi_2)|^2 \geq 0$$

Что и требовалось доказать.

Знак равенства при этом достигается в случае если вектора коллинеальны друг другу:

$$\phi_1 = c \phi_2$$

Элементы пространства волновой функции.

Предположим, что в евклидовом пространстве волновых функций задано множество элементов ψ_i , где $i = \{1, N\}$ и скалярное произведение для такого набора задано следующим образом:

$$(\psi_i, \psi_j) = \delta_{ij} \quad (4.20)$$

где δ – символ Кронеккера, принимающий значение 0, если $i \neq j$, и 1, если $i = j$.

Такое множество функций $\{\psi_i\}$ образует ортогональный базис в евклидовом пространстве. Любой элемент этого пространства можно представить с помощью базисных векторов ψ_i :

$$\psi = \sum_i c_i \psi_i \quad (4.21)$$

Логично предположить, что каждой такой волновой функции ψ должен соответствовать некоторый набор коэффициентов $\{c_i\}$. Чтобы найти их вычислим:

$$(\psi, \psi) = \left(\sum_i c_i \psi_i, \sum_k c_k \psi_k \right)$$

В определении скалярного произведения присутствует интегрирование (4.14), но вспоминая о том, что операции суммирования и интегрирования независимы, можем переписать:

$$\left(\sum_i c_i \psi_i, \sum_k c_k \psi_k \right) = \sum_i \sum_k c_i^* c_k (\psi_i, \psi_k)$$

Далее пользуясь ортогональностью векторов разложения (4.20), получаем, что

$$(\psi, \psi) = \sum_i |c_i|^2 \quad (4.22)$$

При этом, если мы используем нормировку волновой функции на единицу, то

$$(\psi, \psi) = \sum_i |c_i|^2 = 1 \quad (4.23)$$

Как мы только что показали, не любой набор коэффициентов c_i соответствует некоторой волновой функции ψ . Теперь зададимся обратным вопросом: пусть задана некоторая волновая функция ψ

$$\psi = \sum_i c_i \psi_i$$

как узнать значения соответствующих коэффициентов $\{c_i\}$?

Домножим функцию ψ на один из базисных векторов ψ_k^* :

$$\psi_k^* \psi = \sum_i c_i \psi_k^* \psi_i$$

или

$$(\psi_k, \psi) = \sum_i c_i (\psi_k, \psi_i) = c_k \quad (4.24)$$

В силу ортогональности базисных векторов (4.20).

Лекция 5. Квантово-механические операторы и их свойства.

Квантово-механические операторы: определение и свойства.

Пусть, есть некоторая величина $F = F(\vec{r}, \vec{p}, t)$. Как мы выяснили на прошлой лекции, среднее значение такой величины можно вычислить согласно формуле (4.13). Перепишем данное выражение согласно принятому нами выше обозначению интеграла с помощью скобок:

$$\bar{F} = (\psi, \hat{A}\psi) \quad (5.1)$$

где \hat{A} – оператор, соответствующий величине F .

Заметим, что данное выражение (5.1) справедливо, в случае нормированности волновой функции на единицу, в противном случае, следует дополнительно поделить на скалярное произведение волновой функции самой на себя.

Определим оператор \hat{A} как:

$$\hat{A} = F(\vec{r}, \hat{r}, t) \quad (5.2)$$

Оператор представляет собой действие (правило), переводящее волновую функцию из одного состояния в некоторое другое:

$$\psi \rightarrow \chi : \chi = \hat{A}\psi$$

Чтобы определить оператор необходимо знать правило преобразования $\psi \rightarrow \chi$ (например для оператора импульса в координатном представлении это операция дифференцирования и домножения на известный коэффициент), а также область его определения.

Свойства квантовомеханических операторов:

1) Линейность:

$$\hat{A}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1\hat{A}\psi_1 + c_2\hat{A}\psi_2 \quad (5.3)$$

2) Правило для суммы операторов:

$$\begin{aligned}\hat{C} &= \hat{A} + \hat{B} \\ \hat{C}\psi &= \hat{A}\psi + \hat{B}\psi\end{aligned}\tag{5.4}$$

3) Правило для произведения операторов:

$$\begin{aligned}\hat{C} &= \hat{A}\hat{B} \\ \hat{C}\psi &= \hat{A}(\hat{B}\psi)\end{aligned}\tag{5.5}$$

Рассмотрим пример. Пусть, дан оператор \hat{A} :

$$\hat{A} = \frac{1}{x} \frac{d}{dx} x$$

Необходимо найти \hat{A}^2 .

Для этого возьмем произвольную функцию ψ и подействуем на нее оператором \hat{A} :

$$\begin{aligned}\hat{A}\psi &= \frac{1}{x} \frac{d}{dx} (x \psi) = \frac{1}{x} \left(\psi + x \frac{d\psi}{dx} \right) = \\ &= \frac{1}{x} \psi + \frac{d\psi}{dx} = \left(\frac{1}{x} + \frac{d}{dx} \right) \psi\end{aligned}$$

Следовательно, оператор \hat{A} можно переписать в следующем виде:

$$\hat{A} = \frac{1}{x} + \frac{d}{dx}$$

Ну и для вычисления \hat{A}^2 необходимо посчитать

$$\hat{A}^2\psi = \hat{A}(\hat{A}\psi) = \left(\frac{1}{x} + \frac{d}{dx} \right) \left(\frac{1}{x} \psi + \frac{d\psi}{dx} \right)$$

Оставшиеся выкладки читателю предлагается проделать самостоятельно.

Заметим, что в общем случае

$$\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$$

Введем понятие коммутатора, по определению

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (5.6)$$

Вычислим в качестве примера коммутатор $[x, \hat{P}]$ не забывая домножить на произвольную волновую функцию:

$$\begin{aligned} [x, \hat{P}] \psi &= (x\hat{p} - \hat{p}x) \psi = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{d}{dx} - \frac{d}{dx} x \right) \psi = \\ &= \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{d}{dx} \psi - \frac{d}{dx} (x\psi) \right) = \frac{\hbar}{i} (x \psi' - \psi - x \psi') = \\ &= -\frac{\hbar}{i} \psi = i\hbar \psi \end{aligned}$$

Следовательно

$$[x, \hat{P}] = i\hbar$$

- 4) Существование единичного оператора, который при действии на любой произвольный оператор \hat{A} никак его не преобразует:

$$\hat{1}\hat{A} = \hat{A} \quad (5.7)$$

- 5) Существование обратного оператора. Для любого произвольного оператора \hat{A} существует такой оператор \hat{A}^{-1} , действие которого на сам оператор \hat{A} дает единичный оператор:

$$\hat{A}^{-1}\hat{A} = \hat{A}\hat{A}^{-1} = \hat{1} \quad (5.8)$$

- 6) Существование эрмитово сопряженного оператора. Пусть существуют два оператора \hat{A} и \hat{B} , для которых справедливо:

$$(\psi, \hat{A}\chi) = (\hat{B}\psi, \chi) \quad (5.9)$$

Тогда, мы будем называть оператор \hat{B} эрмитово сопряженным оператору \hat{A} (и наоборот) и обозначать с помощью знака "†":

$$\hat{B} = \hat{A}^\dagger$$

Эрмитово сопряженный данному и эрмитов операторы.

Перепишем определение (5.9) в следующем виде:

$$(\psi, \hat{A}\chi) = (\hat{A}^\dagger\psi, \chi) \quad (5.10)$$

Теперь выясним, как будет выглядеть эрмитово сопряженный оператор для такого оператора:

$$\begin{aligned} \hat{C} &= \hat{A}\hat{B} \\ \hat{C}^\dagger &=? \end{aligned}$$

Воспользовавшись определением эрмитово сопряженного оператора запишем:

$$\begin{aligned} (\hat{C}^\dagger\psi, \chi) &= (\psi, \hat{C}\chi) = \\ &= (\psi, (\hat{A}\hat{B})\chi) = (\psi, \hat{A}(\hat{B}\chi)) = \\ &= (\hat{A}^\dagger\psi, \hat{B}\chi) = (\hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger\psi, \chi) \end{aligned}$$

Откуда делаем вывод, что

$$\begin{aligned} \text{для } \hat{C} &= \hat{A}\hat{B} \\ \hat{C}^\dagger &= (\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger \end{aligned} \quad (5.11)$$

Разобравшись с процедурой эрмитового сопряжения, дополним набор свойств, который начали в прошлом пункте:

7) Если для некоторого оператора \hat{A} справедливо

$$\begin{aligned} \hat{A} &= \hat{A}^\dagger \\ (\psi, \hat{A}\chi) &= (\hat{A}\psi, \chi) \end{aligned} \quad (5.12)$$

то такой оператор называется самосопряженным или **эрмитовым**.

Если некоторой физической величине F соответствует некоторый эрмитов оператор \hat{A} , то среднее значение этой физической величины дается следующим выражением (при условии нормированности волновой функции на единицу):

$$\begin{aligned} F &\rightarrow \hat{A} \\ \implies \bar{F} &= (\psi, \hat{A}\psi) \end{aligned} \quad (5.13)$$

Выделим еще одно очень важное свойство. Согласно свойству (4.15) скалярного произведения и свойству (5.12), выражение (5.13) можно переписать как:

$$\bar{F} = (\psi, \hat{A}\psi) = (\hat{A}\psi, \psi)^* = (\hat{A}\psi, \psi) \quad (5.14)$$

А следовательно, среднее значение величины данной F – вещественное число, что разумно с физической точки зрения.

Теперь рассмотрим другой пример. Пусть, есть два каких-то состояния ψ и χ квантовой системы, и эрмитов оператор \hat{A} соответствующий некоторой физической величине. Как мы показали, величины $(\psi, \hat{A}\psi)$ и $(\chi, \hat{A}\chi)$ – вещественные. Теперь воспользуясь принципом суперпозиции составим состояние

$$\psi + \lambda \chi$$

где λ – произвольное комплексное число.

Будет ли в этом случае величина $(\psi + \lambda \chi, \hat{A}\psi + \lambda \hat{A}\chi)$ вещественной и как она зависит от комплексного числа λ ?

Распишем эту величину:

$$\begin{aligned} (\psi + \lambda \chi, \hat{A}\psi + \lambda \hat{A}\chi) &= \\ &= (\psi, \hat{A}\psi) + \lambda (\psi, \hat{A}\chi) + \lambda^* (\chi, \hat{A}\psi) + \lambda \lambda^* (\chi, \hat{A}\chi) \end{aligned} \quad (5.15)$$

Первое слагаемое – вещественно в силу свойств эрмитового оператора; второе – тоже вещественно, поскольку $\lambda \lambda^* = |\lambda|^2$; остается показать что сумма второго и третьего слагаемых также дает вещественную величину.

Чтобы это доказать, перепишем λ в виде:

$$\begin{aligned}\lambda &= Re \lambda e^{i\alpha} \\ \alpha &= Im \lambda\end{aligned}\tag{5.16}$$

где $Re \lambda$ и $Im \lambda$ – реальная и мнимая части λ .

Перепишем второе и третье слагаемые из выражения (5.15) согласно (5.16):

$$\lambda (\psi, \hat{A}\chi) + \lambda^* (\chi, \hat{A}\psi) = Re \lambda \left(e^{i\alpha} (\psi, \hat{A}\chi) + e^{-i\alpha} (\chi, \hat{A}\psi) \right) = Re \lambda R$$

где мы переобозначили выражение в скобках как R .

Если R это действительное число, то должно быть справедливо:

$$R = R^*$$

Проверим это. Запишем:

$$\begin{aligned}R^* &= \left(e^{i\alpha} (\psi, \hat{A}\chi) + e^{-i\alpha} (\chi, \hat{A}\psi) \right)^* = \\ &= e^{-i\alpha} (\hat{A}\chi, \psi) + e^{i\alpha} (\hat{A}\psi, \chi)\end{aligned}$$

Если $R = R^*$, то коэффициенты при одинаковых экспонентах в разложении R и R^* должны совпадать, то есть должно быть выполнено

$$\begin{aligned}(\psi, \hat{A}\chi) &= (\hat{A}\psi, \chi) \\ (\chi, \hat{A}\psi) &= (\hat{A}\chi, \psi)\end{aligned}$$

что справедливо в силу эрмитовости оператора \hat{A} (5.12). Что и требовалось доказать.

Дисперсия волновой функции.

Как мы уже выяснили, квантовая механика носит вероятностный характер, и, в таком случае, средняя величина некоторой физической наблюдаемой является важной характеристикой. Однако, она никак не характеризует вид распределения наблюдаемой.

Например, может случиться так, что разным вероятностным распределениям некоторой наблюдаемой F будет соответствовать одно и то же значение среднего \bar{F} (Рис. 5.1).

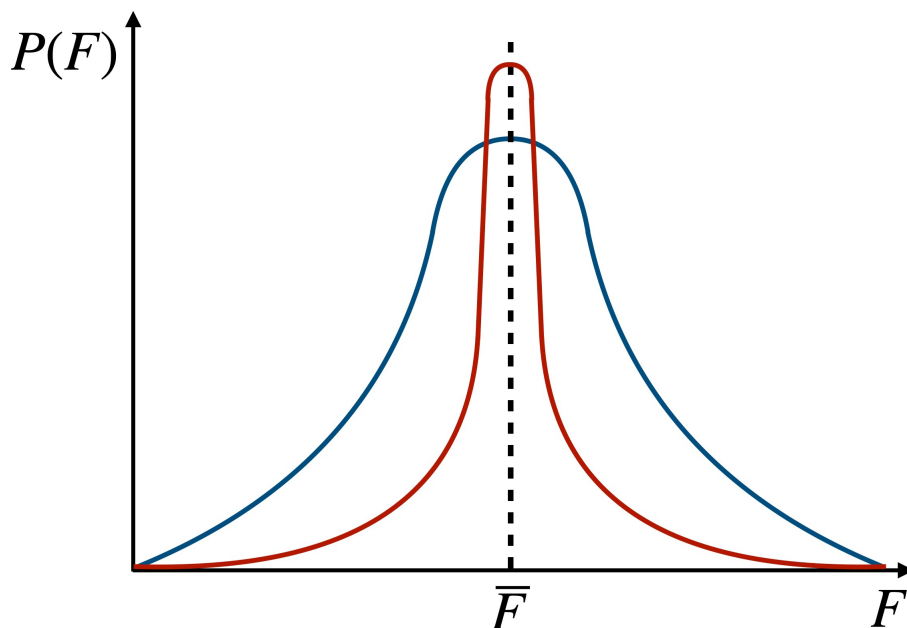


Рис. 5.1. Случай, когда различным вероятностным распределениям некоторой физической величины F может соответствовать одно и то же среднее значение \bar{F} .

Введем другую важную характеристику распределения величины – дисперсию. Дисперсия D характеризует степень отклонения вероятностной величины от ее среднего значения. Также часто используют понятие среднеквадратичного отклонения σ , представляющее собой квадратный корень из дисперсии. Запишем определене дисперсии (и среднеквадратичного отклонения) для произвольной величины F :

$$D[F] = \sigma_F^2 = \overline{(F - \bar{F})^2} \quad (5.17)$$

Очевидно, что это неотрицательная величина. Раскроем скобки в данном выражении:

$$\overline{(F - \bar{F})^2} = \overline{(F^2 + \bar{F}^2 - 2F\bar{F})}$$

Далее, усредняя каждое слагаемое получаем

$$\overline{(F^2 + \bar{F}^2 - 2F\bar{F})} = \bar{F}^2 + \bar{F}^2 - 2\bar{F}\bar{F} = \bar{F}^2 + \bar{F}^2 - 2\bar{F}^2$$

Окончательно запишем выражение дисперсии и среднеквадратичного отклонения:

$$D[F] = \sigma_F^2 = \bar{F}^2 - \bar{F}^2 \quad (5.18)$$

Как правило именно эту формулу и используют для вычисления дисперсии.

Вернемся к квантовой механике. Пусть, дана некоторая волновая функция ψ и некоторый эрмитов оператор \hat{A} , соответствующий некоторой физической величине F . Согласно (5.13):

$$\bar{F} = (\psi, \hat{A}\psi)$$

Также очевидно, что

$$\overline{F^2} = (\psi, \hat{A}^2\psi)$$

Тогда для дисперсии физической величины F справедливо

$$D[F] = \overline{F^2} - \bar{F}^2 = (\psi, \hat{A}^2\psi) - (\psi, \hat{A}\psi)^2 \geq 0$$

что равносильно

$$(\psi, \hat{A}\psi)^2 \leq (\psi, \hat{A}^2\psi) \quad (5.19)$$

Поскольку \hat{A} – эрмитов оператор, то

$$(\psi, \hat{A}^2\psi) = (\psi, \hat{A}(\hat{A}\psi)) = (\hat{A}\psi, \hat{A}\psi)$$

Перепишем (5.19) с учетом данного преобразования:

$$|(\psi, \hat{A}\psi)|^2 \leq (\psi, \psi) (\hat{A}\psi, \hat{A}\psi) \quad (5.20)$$

Что есть ни что иное как неравенство Шварца (или Коши-Буняковского) (4.19).

Представим предельный случай, при котором дисперсия физической величины равна нулю, или, иными словами, когда неравенство (5.20) переходит в равенство. Это возможно лишь в случае если вектора $\hat{A}\psi$ и ψ – коллинеарны, то есть:

$$\hat{A}\psi = \lambda\psi \quad (5.21)$$

Вектора, удовлетворяющие данному уравнению называются **собственными векторами оператора \hat{A}** , а соответствующие коэффициенты λ – **собственными значениями оператора \hat{A}** . Само же уравнение (5.21) называется уравнением на собственные значения оператора \hat{A} .

Собственные значения и собственные функции.

Рассмотрим свойства собственных значений и собственных функций эрмитовых операторов:

- 1) Возьмем уравнение на собственные значения оператора \hat{A} (5.21) и домножим его слева на ψ^* :

$$\begin{aligned}\psi^* \hat{A} \psi &= \lambda \psi^* \psi \iff \\ \iff (\psi, \hat{A} \psi) &= \lambda (\psi, \psi)\end{aligned}$$

Слева имеем $(\psi, \hat{A} \psi)$ – среднее значение некоторой физической величины, которой соответствует эрмитов оператор \hat{A} , а справа произведение волновой функции самой на себя (ψ, ψ) . Оба этих значения являются действительными числами, а значит, λ – тоже действительное число. То есть **собственные значения эрмитового оператора – всегда действительные числа.**

- 2) Пусть, имеются две произвольные волновые функции ψ_1 и ψ_2 и некоторый эрмитов оператор \hat{A} . Уравнения на собственные значения для этих функций:

$$\begin{aligned}\hat{A} \psi_1 &= \lambda_1 \psi_1 \\ \hat{A} \psi_2 &= \lambda_2 \psi_2\end{aligned}\tag{5.22}$$

причем, пусть

$$\lambda_1 \neq \lambda_2\tag{5.23}$$

Домножим первое уравнение (5.22) на ψ_2 слева:

$$\psi_2^* \hat{A} \psi_1 = \lambda_1 \psi_2^* \psi_1$$

или, что равносильно

$$(\psi_2, \hat{A} \psi_1) = \lambda_1 (\psi_2, \psi_1)\tag{5.24}$$

Теперь, возьмем комплексно сопряженное от второго уравнения (5.22) и домножим его справа на ψ_1 :

$$\begin{aligned}\hat{A}\psi_2^* \psi_1 &= \lambda_2 \psi_2^* \psi_1 \iff \\ \iff (\hat{A}\psi_2, \psi_1) &= \lambda_2(\psi_2, \psi_1)\end{aligned}\tag{5.25}$$

В силу эрмитовости оператора \hat{A} справедливо

$$(\psi_2, \hat{A}\psi_1) = (\hat{A}\psi_2, \psi_1)$$

Используя это, вычтем из уравнения (5.24) уравнение (5.25):

$$\begin{aligned}(\psi_2, \hat{A}\psi_1) - (\hat{A}\psi_2, \psi_1) &= \lambda_1(\psi_2, \psi_1) - \lambda_2(\psi_2, \psi_1) \iff \\ \iff 0 &= (\lambda_1 - \lambda_2)(\psi_2, \psi_1)\end{aligned}$$

Поскольку мы изначально потребовали (5.23), то

$$(\psi_2, \psi_1) = 0$$

То есть, **собственные функции эрмитового оператора \hat{A} , соответствующие различным собственным значениям ортогональны.**

3) Ортогональные собственные функции эрмитового оператора – линейно независимы.

Докажем это от противного. Пусть даны собственные функции ψ_1 и ψ_2 оператора \hat{A} , которые ортогональны:

$$(\psi_1, \psi_2) = 0$$

Попробуем показать, что они линейно зависимые, то есть справедливо

$$c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 = 0$$

или (если, например поделить все на c_1 и переобозначить $\frac{c_2}{c_1} = c$)

$$\psi_1 = c\psi_2 = 0$$

Домножим это выражение слева на ψ_2^* :

$$\psi_2^* \psi_1 + c \psi_2^* \psi_1$$

и проинтегрируем по всему пространству (записав в иде скобок):

$$(\psi_2, \psi_1) + c (\psi_2, \psi_2) = 0 \quad (5.26)$$

В силу (4.20):

$$(\psi_2, \psi_1) = 0$$

$$(\psi_2, \psi_2) = 1$$

А значит, что (5.26) справедливо только в случае

$$c = 0$$

То есть, ортогональные собственные функции – линейно независимы.

Лекция 6. Вырожденный спектр и уравнение Шредингера.

Вырожденный спектр.

Пусть, имеется набор собственных функций φ_i оператора \hat{A} . Для простоты положим $i = \{1, 2\}$. И, пусть, всем этим собственным функциям соответствуют одни и те же собственные значения:

$$\hat{A}\varphi_i = \lambda\varphi_i, \quad i = \{1, 2\} \quad (6.1)$$

В таком случае, спектр собственных значений является **вырожденным**.

В прошлой лекции мы показали, что собственные функции, соответствующие различным собственным значениям – ортогональны. Однако, в этом случае мы ничего не знаем об их ортогональности, то есть в общем случае для вырожденного спектра

$$(\varphi_1, \varphi_2) \neq 0 \quad (6.2)$$

Если составить линейную комбинацию из собственных функций φ_1 и φ_2 вырожденного спектра и подействовать на нее соответствующим эрмитовым оператором \hat{A} , то получим

$$\hat{A}(c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2) = \lambda(c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2)$$

То есть, мы получили еще одну собственную функцию оператора \hat{A} , принадлежащую вырожденному спектру. В общем случае, количество таких функций ограничено лишь количеством возможных линейных комбинаций.

Положим функцию φ_1 нормированной на единицу (что всегда можно сделать, в случае если это не так, поделив ее произведение самой на себя не соответствующий интеграл нормировки):

$$(\varphi_1, \varphi_1) = 1$$

Теперь, воспользовавшись свойством того, что любая линейная комбинация вырожденных собственных функций также является собственной функцией эрмитового оператора \hat{A} , без потери общности, составим из них такие функции ψ_1 и ψ_2 , что

$$(\psi_1, \psi_2) = 0$$

Для этого положим

$$\psi_1 = \varphi_1$$

$$\psi_2 = a \varphi_1 + b \varphi_2$$

Домножим теперь ψ_2 на ψ_1^* и проинтегрируем (выразим в виде скобок):

$$(\psi_1, \psi_2) = a (\varphi_1, \varphi_1) + b (\varphi_1, \varphi_2)$$

За счет подбора коэффициентов a и b потребуем также, что

$$(\psi_1, \psi_2) = a (\varphi_1, \varphi_1) + b (\varphi_1, \varphi_2) = 0$$

Тогда

$$\frac{b}{a} = -\frac{(\varphi_1, \varphi_1)}{(\varphi_1, \varphi_2)}$$

Таким образом, из функций вырожденного спектра φ_1 и φ_2 мы построили функции ψ_1 и ψ_2 , которые ортогональны друг другу, с которыми удобнее будет работать в дальнейшем. В линейной алгебре данный метод называется ортогонализацией по Шмидту.

Дельта функция.

Пусть, мы имеем набор каких-то ортонормированных функций $\{u_i\}$, образующих базис, то есть:

$$(u_i, u_j) = \delta_{ij} \quad (6.3)$$

Поскольку функции $\{u_i\}$ образуют базис, то любая произвольная функция ψ в пространстве этого базиса может быть представлена как

$$\psi = \sum_i c_i u_i \quad (6.4)$$

Примечание: если любая функция в пространстве выбранного базиса может быть разложена по такой системе ортонормированных функций, то набор базисных функций называется полным (иногда это подчеркивается) базисом.

Коэффициенты c_i (6.4) могут быть вычислены следующим образом:

$$c_i = (u_i, \Psi) \quad (6.5)$$

Пусть, волновая функция является функцией переменной x (для простоты записи; не ограничивает общности). Перепишем (6.4), воспользовавшись (6.5):

$$\Psi(x) = \sum_i c_i u_i(x) = \sum_i (u_i, \Psi) u_i(x) \quad (6.6)$$

Как мы помним, выражение в круглых скобках (u_i, Ψ) представляет собой интеграл. Поскольку операции интегрирования и суммирования независимы, то справедливо

$$\Psi(x) = \int_{\{x'\}} \Psi(x') \left\{ \sum_i u_i^*(x') u_i(x) \right\} dx' \quad (6.7)$$

Заметим, что поскольку, как было сказано, интегрирование – независимо, то и само интегрирование должно вестись по независимой переменной x' .

Для удобства, переобозначим

$$\left\{ \sum_i u_i^*(x') u_i(x) \right\} = g(x', x) \quad (6.8)$$

Тогда, выражение (6.7) может быть переписано в виде

$$\Psi(x) = \int_{\{x'\}} \Psi(x') g(x', x) dx' \quad (6.9)$$

Заметим, что под интегралом, в том числе, для $\Psi(x)$ стоит эта же самая функция, но от переменной x' . Тем не менее, в результате интегрирования должна получиться непосредственно сама функция $\Psi(x)$. Подумаем, как должна выглядеть в таком случае функция $g(x', x)$.

Предположим, что функция $g(x', x)$ равна нулю во всей области определения x' , за исключением некоторой окрестности $\delta x'$ около точки x (Рис. 6.1).

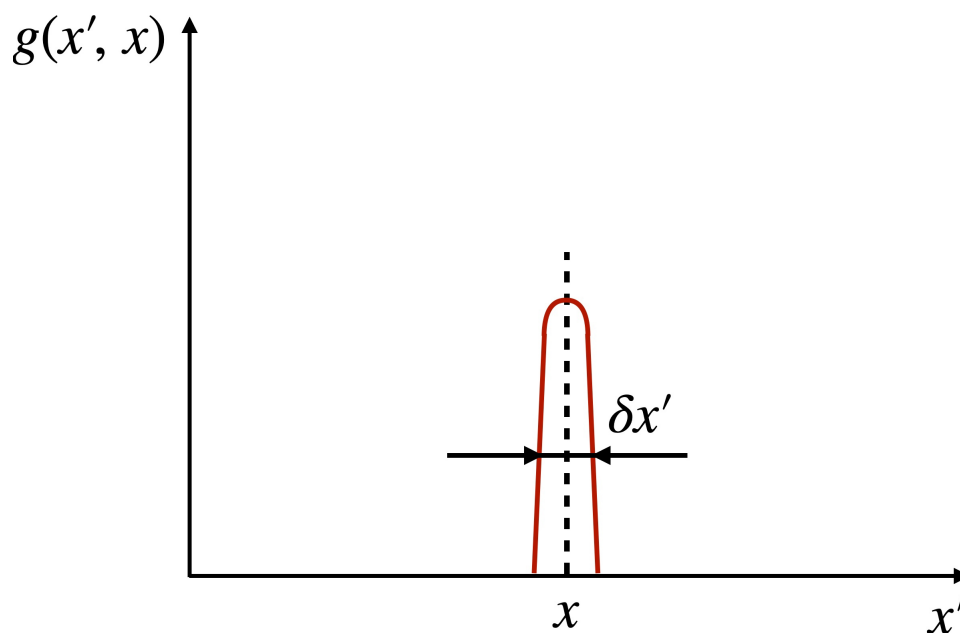


Рис. 6.1. Вид искомой функции $g(x', x)$.

Тогда, согласно известной из курсов математического анализа теореме о среднем, перепишем (6.9) в виде

$$\psi(x) = \int_{\{x'\}} \psi(x') g(x', x) dx' = \psi(x) \int_{\{x'\}} g(x', x) dx' \quad (6.10)$$

Но тогда, оставшийся в выражении (6.10) интеграл должен быть равен единице. С другой стороны, чтобы в точности было выполнено тождество $\psi(x) \equiv \psi(x)$ в выражении (6.10), нам нужно чтобы область, в которой $g(x', x)$ отлична от нуля, была в точности равна x .

Поэтому, нам необходимо устремить интервал $\delta x'$ (Рис. 6.1) к нулю, потребовав при этом, что

$$\int_{\{x'\}} g(x', x) dx' = 1 \quad (6.11)$$

Такую функцию впервые ввел Дирак, и назвал ее δ -функцией. Ее свойства таковы, что

$$\begin{aligned} \delta(x' - x) &= 0, \quad \text{если } x' \neq x \\ \delta(x' - x) &\rightarrow \infty, \quad \text{если } x' \rightarrow x \\ \int_{\{x'\}} \delta(x' - x) dx' &= 1 \end{aligned} \quad (6.12)$$

Таким образом, если

$$g(x', x) = \delta(x' - x)$$

то согласно (6.8)

$$\sum_i u_i^*(x') u_i(x) = \delta(x' - x) \quad (6.13)$$

Соотношение (6.13) называется соотношением замкнутости. Замкнутость получается как следствие полноты базиса, поскольку приведенные выше рассуждения применимы к любой функции выбранного пространства функций. Также справедливо утверждение, о том, что из замкнутости базиса (6.13) следует его полнота.

Решение задачи.

Решим задачу на собственные функции и собственные значения оператора импульса:

$$\hat{p} = \hat{A} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \quad (6.14)$$

Подставляя оператор \hat{A} (6.14) в уравнение на собственные значения (5.21):

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x} = \lambda \psi \quad (6.15)$$

Решением такого уравнения является собственная функция:

$$\psi = e^{\frac{i}{\hbar} \lambda x} \quad (6.16)$$

Поскольку оператор $\hat{A} = \hat{p}$ в данном случае представляет собой оператор импульса, то собственные значения λ этого оператора представляют собой не что иное, как значения импульса p . В связи с этим, выражение (6.16) может быть переписано в виде

$$\psi = e^{\frac{i}{\hbar} p x} \quad (6.17)$$

где $p \in (-\infty, \infty)$ – может принимать любые значения на всей числовой оси.

Поскольку оператор импульса \hat{p} соответствует известной физической величине, то он, как мы выяснили, должен быть эрмитовым. Проверим это.

Сначала рассмотрим более общий случай оператора дифференцирования и проверим на эрмитовость следующий оператор

$$\hat{A} = \alpha \frac{\partial}{\partial x} \quad (6.18)$$

Если оператор \hat{A} – эрмитов, то для любых произвольных волновых функций ϕ и ψ должно выполняться

$$(\phi, \hat{A}\psi) = (\hat{A}\phi, \psi) \quad (6.19)$$

По определению расписываем это скалярное произведение слева как интеграл:

$$(\phi, \hat{A}\psi) = \alpha \int_{\{x\}} \phi^* \psi' dx = \alpha \int_{\{x\}} \phi^* d\psi$$

где ψ' – производная ψ . Также мы воспользовались тем, что

$$\psi' dx = d\psi$$

Продолжая преобразования, возьмем этот интеграл по частям:

$$(\phi, \hat{A}\psi) = \alpha \int_{\{x\}} \phi^* \psi' dx = \alpha \phi^* \psi \Big|_a^b - \alpha \int_{\{x\}} \psi d\phi^* \quad (6.20)$$

где a и b – некоторые границы интегрирования.

Аналогичные преобразования проделываем с правой частью уравнения (6.19):

$$(\hat{A}\phi, \psi) = \alpha^* \int_{\{x\}} \psi d\phi^* \quad (6.21)$$

Равенство левой (6.20) и правой (6.21) частей уравнения (6.19) может быть достигнуто в случае выполнения двух условий:

1)

$$\alpha \phi^* \psi \Big|_a^b = 0$$

2)

$$\alpha = -\alpha^*$$

Согласно второму условию, коэффициент α должен быть чисто мнимым. И

$$\alpha = \frac{\hbar}{i}$$

удовлетворяет этому.

Рассмотрим первое требование. Вид собственных волновых функция оператора импульса (6.17) говорит нам о том, что они определены на всем числовом пространстве. Но тогда, чтобы условие 1) было выполнено и оператор \hat{A} был эрмитовым необходимо чтобы его **собственные функции не принадлежали его области определения**.

Уравнение Шредингера.

Мы выяснили как построить соответствующие различным физическим величинам квантово-механические эрмитовы операторы, и с помощью него вычислять соответствующие им средние значения и дисперсии. Однако, до этого момента мы не обсуждали процесс нахождения непосредственно волновой функции, необходимой для описанных выше процедур. В этой секции мы рассмотрим динамическое уравнение для получения волновой функции. Как известно, данное уравнение носит название уравнения Шредингера.

Поскольку уравнение Шредингера является фундаментальным законом природы, то вывести его откуда-то не получится. Способ его получения, если можно так сказать, носит полуфеноменологический-полуэмперический характер.

Вспомним выражение распространения электромагнитной волны в пространстве:

$$\begin{aligned} f(x, t) &= e^{i(kx - \omega t)} \\ \frac{\omega}{k} &= c \end{aligned} \quad (6.22)$$

Волновое уравнение, решением которого является такая волна, выглядит как

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] E(x, t) = 0 \quad (6.23)$$

Мы уже говорили ранее в лекциях, что Луи де Бройль в свое время показал, что поток свободных частиц ведет себя как плоская волна, для которой справедливы следующие соотношения между волновыми характеристиками:

$$\begin{aligned} p &= \hbar k \\ E &= \hbar \omega \\ \frac{\omega}{k} &= \frac{E}{p} = \frac{p}{2m} \end{aligned} \tag{6.24}$$

Тогда, если написать волновое уравнение (6.23) для волны де Бройля, то коэффициент будет другой:

$$\frac{1}{c^2} \rightarrow \frac{2m}{p}$$

Значит для разных свободных частиц будет разное волновое уравнение, поскольку множитель $\frac{2m}{p}$ будет для них разным. Тогда уравнение (6.23) не может быть искомым уравнением.

С другой стороны, дифференцирование экспоненты (6.22) по координате или по времени будет давать ее саму, но с соответствующим коэффициентом. Тогда, попробуем записать следующее уравнение:

$$a \frac{\partial \psi}{\partial t} + b \frac{\partial \psi}{\partial x} = 0$$

Проверим, может ли оно быть искомым при правильно подобранных коэффициентах a и b .

Но если подставить в него выражение для волны де Бройля, то нетрудно получить, что коэффициенты a и b будут содержать в себе первые степени энергии и импульса, что не подходит с точки зрения размерности – как известно, энергия пропорциональна второй степени импульса.

Тогда попробуем уравнение вида:

$$a \frac{\partial \psi}{\partial t} = b \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$$

Нетрудно подобрать необходимые коэффициенты и получить:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \tag{6.25}$$

Продолжим преобразования. Вспоминая, что

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

Следовательно

$$\hat{p}^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

Теперь, определив оператор квадрата импульса, зададим оператор кинетической энергии \hat{T} :

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (6.26)$$

Перепишем (6.25) с учетом (6.26):

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{T} \psi \quad (6.27)$$

В общем случае, частица обладает не только кинетической, но и потенциальной энергии. Поскольку потенциальная энергия является лишь функцией координат и времени

$$U = U(x, t)$$

то полная энергия запишется как

$$\hat{H} = \hat{T} + U \quad (6.28)$$

где \hat{H} – оператор полной энергии, называемый оператором Гамильтона или гамильтонианом.

Окончательно переписывая уравнение (6.27) с учетом (6.28), получаем **уравнение Шредингера** (данную форму уравнения Шредингера еще называют **нестационарным**):

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi \quad (6.29)$$

Замечание: В отличие от классической механики, здесь частная производная $\frac{\partial}{\partial t}$ является полной производной по времени и может обозначаться просто точкой:

$$\frac{\partial}{\partial t} \equiv \dot{}$$

В классической механике мы различаем частную и полную производную. Например, для функции зависящей от времени и координаты, которая в свою очередь также зависит от времени, полная производная вычисляется как

$$\begin{aligned}f &= f(x, t) \\x &= x(t) \\ \dot{f} &= \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial x} \dot{x}\end{aligned}$$

В теории поля и квантовой механике это не так и частная производная по времени всегда обозначает полную.

Следствия уравнения Шредингера.

Посмотрим, какие следствия можно получить из того, что волновая функция является решением уравнения Шредингера (6.29). Вычислим

$$\frac{\partial}{\partial t} (\psi, \psi) = \left(\frac{\partial \psi}{\partial t}, \psi \right) + \left(\psi, \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) \quad (6.30)$$

Теперь выразим производную волновой функции по времени из уравнения Шредингера (6.29):

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \hat{H} \psi \quad (6.31)$$

Перепишем (6.30) с учетом (6.31) и воспользуемся эрмитовостью гамильтониана:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} (\psi, \psi) &= -\frac{1}{i\hbar} (\hat{H} \psi, \psi) + \frac{1}{i\hbar} (\psi, \hat{H} \psi) = \\ &= \frac{1}{i\hbar} ((\psi, \hat{H} \psi) - (\hat{H} \psi, \psi)) = \\ &= \frac{1}{i\hbar} ((\psi, \hat{H} \psi) - (\psi, \hat{H} \psi)) = 0\end{aligned} \quad (6.32)$$

То есть, интеграл (ψ, ψ) от времени не зависит, хотя сама волновая функция ψ является функцией времени. Здесь мы использовали лишь условием того, что волновая функция ψ является решением уравнения Шредингера.

Независимость гамильтониана от времени.

Рассмотрим еще одно следствие из уравнения Шредингера. Пусть, дана некоторая физическая величина F , которой соответствует некоторый эрмитов оператор \hat{A} для простоты независящий от времени. Тогда, среднее значение этой физической величины вычисляется как

$$\bar{F} = (\psi, \hat{A}\psi)$$

Выясним зависит ли оно от времени. Для этого найдем ее производную по времени:

$$\begin{aligned} \dot{\bar{F}} &= (\dot{\psi}, \hat{A}\psi) + (\psi, \hat{A}\dot{\psi}) = \\ &= -\frac{1}{i\hbar} (\hat{H}\psi, \hat{A}\psi) + \frac{1}{i\hbar} (\psi, \hat{A}\hat{H}\psi) = \\ &= \frac{1}{i\hbar} ((\psi, \hat{A}\hat{H}\psi) - (\hat{H}\psi, \hat{A}\psi)) = \\ &= \frac{1}{i\hbar} ((\psi, \hat{A}\hat{H}\psi) - (\psi, \hat{H}\hat{A}\psi)) = \\ &= \frac{1}{i\hbar} (\psi, (\hat{A}\hat{H} - \hat{H}\hat{A})\psi) \end{aligned} \quad (6.33)$$

Вспоминая определение коммутатора, перепишем выражение (6.33)

$$\dot{\bar{F}} = \frac{1}{i\hbar} (\psi, [\hat{A}, \hat{H}] \psi) \quad (6.34)$$

Из чего можно сделать вывод, что если эрмитов оператор коммутирует с гамильтонианом, то среднее значение соответствующей ему величины не зависит от времени.

Рассмотрим случай, когда от времени явно не зависит гамильтониан:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} \neq \hat{H}(t) \quad (6.35)$$

Поскольку оператор кинетической энергии от времени явно не зависит по определению:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$$

где Δ – оператор Лапласа.

То для выполнения (6.35) достаточно потребовать независимости от времени потенциальной энергии.

Теперь, предположим, что волновая функция, удовлетворяющая уравнению Шредингера и являющаяся функцией координат и времени может быть представлена в виде (метод разделения переменных)

$$\psi(x, t) = \phi(x) f(t) \quad (6.36)$$

В случае независимости от времени соответствующего гамильтониана.

Убедимся что это действительно так, подставив (6.36) в уравнение Шредингера (6.29):

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\phi f) &= \hat{H} (\phi f) \iff \\ \iff i\hbar \dot{\phi} f &= f \hat{H} \phi \end{aligned}$$

Домножив данное уравнение слева на $f^{-1}\phi^{-1}$ (предположим отсутствие сингулярностей), получим:

$$i\hbar f^{-1} \dot{f} = \phi^{-1} \hat{H} \phi = \lambda$$

Здесь мы ввели константу разделения. Получаем теперь два уравнения:

$$\begin{aligned} \hat{H} \phi &= \lambda \phi \\ i\hbar f^{-1} \dot{f} &= \lambda \end{aligned} \quad (6.37)$$

Первое уравнение есть ни что иное как уравнение на собственные значения оператора Гамильтона. Нетрудно также догадаться, что собственные значения λ носят смысл энергии (поскольку гамильтониан – оператор полной энергии системы). Перепишем его в следующем виде:

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad (6.38)$$

Данное уравнение называется **стационарным уравнением Шредингера**. Его решением (в случае, например, дискретного спектра) являются спектры волновых функций $\{\psi_n\}$ и собственных значений $\{E_n\}$.

Теперь если подставить одно решение $E_n = \lambda$ во второе уравнение (6.37), нетрудно найти, что

$$f = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \quad (6.39)$$

Лекция 7. Особенности решения уравнения Шредингера.

Решение стационарного уравнения Шредингера.

На прошлой лекции мы записали нестационарное уравнение Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (7.1)$$

Решением которого является волновая функция Ψ , зависящая от времени и координат и полностью описывающая эволюцию квантовой системы. Зависимость от времени гамильтониана может возникать если система помещена в какое-то зависящее от времени поле. Однако в подавляющем большинстве ситуаций мы будем рассматривать случаи, в которых гамильтониан явно от времени не зависит.

Мы также показали, что в случае, если гамильтониан от времени не зависит, то волновую функцию можно представить в виде произведения двух ее частей: зависящей от времени и независящей. Для волновой функции зависящей только от координат необходимо тогда решать стационарное уравнение Шредингера:

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad (7.2)$$

где $\Psi = \psi(x)$.

Решение такого уравнения есть по сути задача нахождения собственных функций и собственных значений оператора Гамильтона: $\{\psi_n\}$ и $\{E_n\}$ (в случае дискретного спектра).

В результате решение будет представлять собой произведение зависящей от координаты части ψ_n на зависящую от времени $e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$.

Домножив это на какие-то коэффициенты c_n и просуммировав, получим волновую функцию

$$\Psi(x, t) = \sum_n c_n \psi_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \quad (7.3)$$

Выбор коэффициентов c_n в данном случае ограничен тем, что сумма квадратов их модулей должна быть равна единице в силу нормировки волновой функции.

Тем не менее, как найти эти коэффициенты? По аналогии с задачами классической механики, необходимые коэффициенты могут быть найдены исходя из начальных условий. В квантовой механике начальным условием будет являться волновая функция в начальный момент времени:

$$\Psi_0 = \Psi(x, t = 0) = \sum_n c_n \psi_n \quad (7.4)$$

Умножив данное выражение слева на некоторое ψ_m , интегрируя полученное выражение и пользуясь ортонормированностью базиса волновых функций (поскольку они являются решением уравнения Шредингера), находим нужные коэффициенты:

$$(\psi_m, \Psi_0) = \left(\psi_m, \sum_n c_n \psi_n \right) = \sum_n c_n (\psi_m, \psi_n) = \sum_n c_n \delta_{mn} = c_m$$

Рассмотрим пример и решим стационарное уравнение Шредингера в простейшем случае – для свободной частицы:

$$\left. \begin{aligned} \hat{H}\psi &= E\psi \\ \hat{H} &= \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \end{aligned} \right\} \implies -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = E\psi \quad (7.5)$$

Одним из возможных решений этого дифференциального уравнения второго порядка может служить следующая экспонента:

$$\psi = e^{\frac{i}{\hbar} \sqrt{2mE} x} \quad (7.6)$$

При этом собственные значения энергии E могут быть любыми неотрицательными (кинетическая энергия не может быть отрицательной) числами. При этом заметим, что в случае классической свободной частицы:

$$E = \frac{p^2}{2m}$$

Тогда

$$\psi = e^{\frac{i}{\hbar} \sqrt{2mE} x} = e^{\frac{i}{\hbar} px}$$

Что есть ни что иное как собственная функция оператора импульса, и она же является собственной функцией гамильтониана в случае свободной частицы.

Задача о бесконечной яме.

Пусть, имеется одна частица в одномерном пространстве, которая находится в потенциале бесконечной ямы шириной a (Рис. 7.1):

$$V = \begin{cases} 0, & |x| < \frac{a}{2} \\ \infty, & |x| \geq \frac{a}{2} \end{cases} \quad (7.7)$$

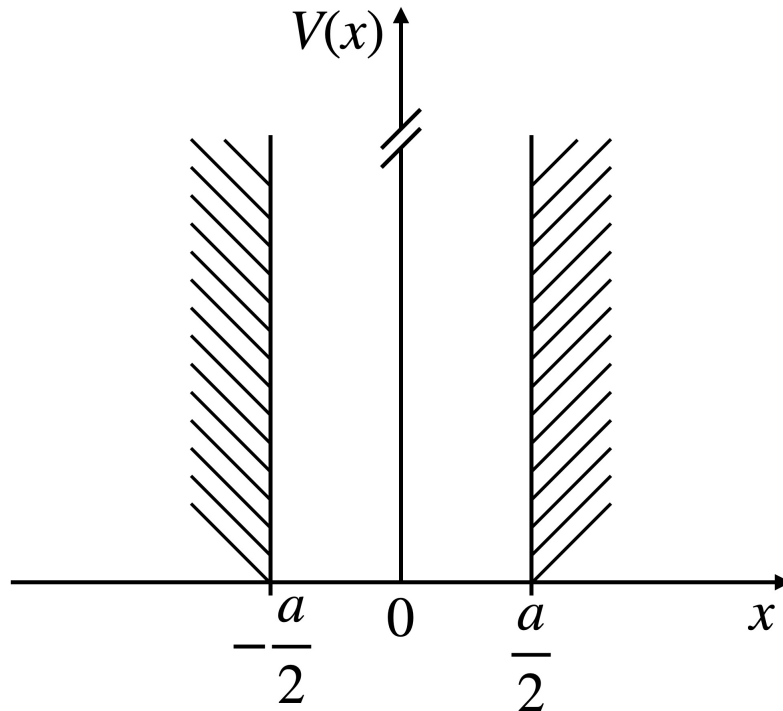


Рис. 7.1. Бесконечная потенциальная яма шириной a .

Запишем уравнение стационарное Шредингера для такого потенциала:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi'' + V(x) \psi = E \psi \quad (7.8)$$

Поскольку стенки ямы бесконечные, то вероятность частицы находиться за их пределами нулевая, следовательно:

$$|x| \geq \frac{a}{2} : \psi(x) = 0 \quad (7.9)$$

Поэтому будем решать уравнение только на отрезке $x \in [\frac{a}{2}, \frac{a}{2}]$:

$$|x| < \frac{a}{2} : \psi'' + \varepsilon \psi = 0 \quad (7.10)$$

где мы ввели обозначение

$$\varepsilon = E \frac{2m}{\hbar^2} \quad (7.11)$$

Зная как выглядит волновая функция за пределами стенок (7.9) и внутри них (7.10), подумаем теперь как она будет себя вести при приближении к стенкам.

Рассмотрим для примера левую стенку. Справа от нее (как и в самой точке $x = -\frac{a}{2}$) волновая функция равна нулю, слева же она ненулевая. Уравнение (7.8) включает в себя как и сам потенциал (принимающий значение бесконечность в точке $x = -\frac{a}{2}$), так и вторую производную волновой функции, и чтобы равенство соблюдалось в области около $x = -\frac{a}{2}$ необходимо чтобы эта вторая не была константой в этой области, то есть

$$\psi'(-\frac{a}{2} + 0) \neq \psi'(-\frac{a}{2} - 0)$$

Решением же уравнения (7.8) внутри ямы будет:

$$|x| < \frac{a}{2} : \psi = A \sin(\sqrt{\varepsilon}x) + B \cos(\sqrt{\varepsilon}x) \quad (7.12)$$

где A и B – некоторые константы.

Теперь найдем значения ε воспользовавшись начальным условием на границе ямы (7.7). Поскольку синус и косинус не обращаются в ноль одновременно, то запишем два случая:

$$\begin{aligned} B = 0 &\implies \sin\left(\sqrt{\varepsilon}\frac{a}{2}\right) = 0 \implies \sqrt{\varepsilon}\frac{a}{2} = \pi n \implies \varepsilon = \frac{(2n)^2 \pi^2}{a^2} = \varepsilon_n \\ A = 0 &\implies \cos\left(\sqrt{\varepsilon}\frac{a}{2}\right) = 0 \implies \sqrt{\varepsilon}\frac{a}{2} = \frac{\pi}{2}(2n+1) \implies \varepsilon = \frac{(2n+1)^2 \pi^2}{a^2} = \varepsilon_n \end{aligned} \quad (7.13)$$

Объединяя в одну формулу (7.13) и учитывая (7.11), запишем значения спектра энергии:

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad (7.14)$$

При этом скажем, что полное решение записывается в виде синуса, если n – четное, и в виде косинуса, если n – нечетное.

Энергия частицы (7.14) в зависимости от номера уровня растет как n^2 , что означает что при переходе к более высоким уровням расстояние между ними растет (Рис. 7.2).

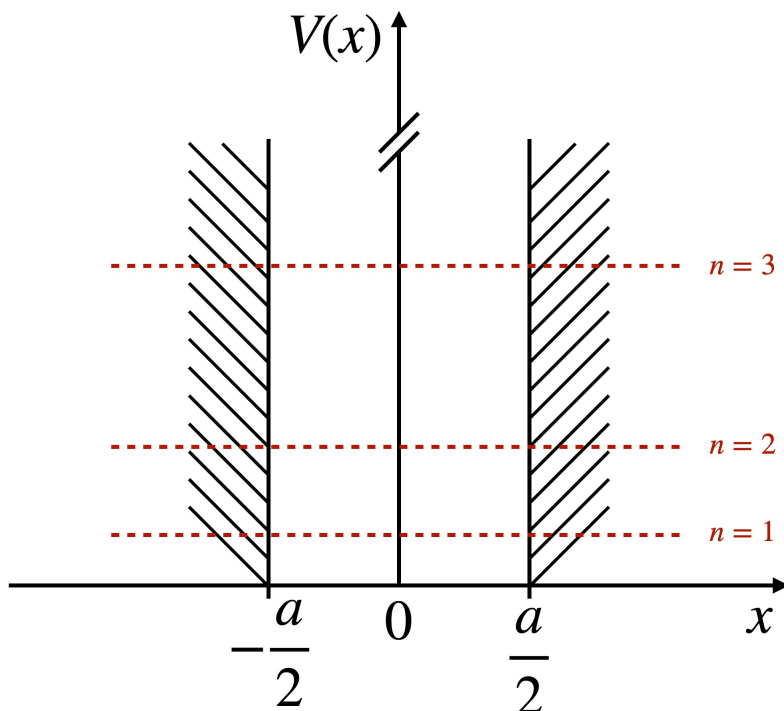


Рис. 7.2. Расположение энергетических уровней в зависимости от номера n .

О причинах использования инструментария квантовой механики.

Обсудим применимости методов квантовой механики. Запишем разность энергий близлежащих уровней:

$$E_{n+1} - E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad (7.15)$$

И рассмотрим частицу массой, например, 1 гр и положим размер ямы 1 см. Тогда значение разности энергии будет порядка постоянной Планка:

$$h^2 \sim (6 \times 10^{-27} \text{ эрг} \times \text{с})^2$$

Что находится далеко за пределами любых измерений при разумных n .

Однако, если взять размер ямы равный одной атомной единице 10^{-8} см, и соответствующую массу, то получим действительно квантовый спектр. И проводя такого рода анализ при решении задач можно решать в каких случаях применять классическую, а в каких квантовую механику.

Замена реального потенциала в уравнении Шредингера.

Прямоугольные потенциалы, конечно же, не реализуется в реальности, но, тем не менее, это очень удобное приближение, для которого можно сразу написать уравнение Шредингера.

Например, для удобства можно разбить реальный потенциал некоторой формы на приближенные прямоугольные потенциалы, в какой-то степени повторяющие исходную форму (Рис. 7.3).

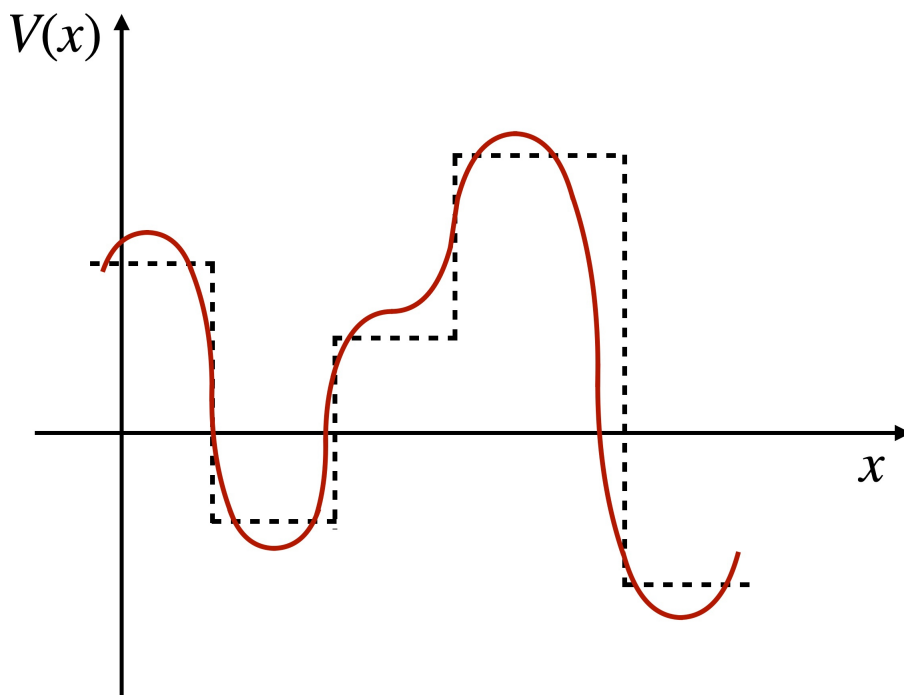


Рис. 7.3. Приближение произвольного гладкого потенциала в виде суперпозиции прямоугольных.

Для каждой такой потенциальной ямы (Рис. 7.3) можем написать стационарное уравнение Шредингера:

$$\psi'' + (E - U) \psi = 0 \quad (7.16)$$

Далее все будет зависеть от предполагаемой энергии системы. Оно может быть либо выше либо ниже стенок выбранной ямы.

Если $E > U$, то волновая функция будет выглядеть как

$$\psi \sim e^{\pm ikx}$$
$$k = \sqrt{E - U}$$

Если $E < U$, то

$$\psi \sim e^{\pm \kappa x}$$
$$k = \sqrt{U - E}$$

Таким образом, можно сразу выписать решения для каждого из интервалов, и далее необходимо будет их "сшить". Для этого нужно будет понять есть ли бесконечные разрывы потенциала. Если их нет, то в граничных точках должны сшиваться и сами значения функций, и значения их первых производных по разные стороны от границы.

Каждое из выписанных решений даст две произвольных константы, следовательно, если выбранное разбиение всего потенциала включает в себя n элементов, то число таких констант $2n$.

Для каждой точки, в которой потенциал терпит разрыв, записывается условие сшивания. Если разрывы конечны (сшиваются и значения функций и значения первых производных) то число уравнений соответствующих условию сшивания будет равно $2(n - 1)$ (поскольку число точек разрыва на единицу меньше чем число интервалов).

Рассмотрим пример. Пусть имеется потенциал $V(x)$ и источник частиц S (Рис. 7.4). В случае классической механики возможно два случая:

- 1) Энергия E частицы больше чем высота потенциального барьера. Тогда частица продолжит свое движение, но ее кинетическая энергия уменьшится на величину высоты барьера.
- 2) Энергия E частицы меньше чем высота потенциального барьера. Тогда частица отразится от стенки и продолжит движение в обратном направлении с той же скоростью.

Теперь обсудим как это будет происходить в квантовом случае.

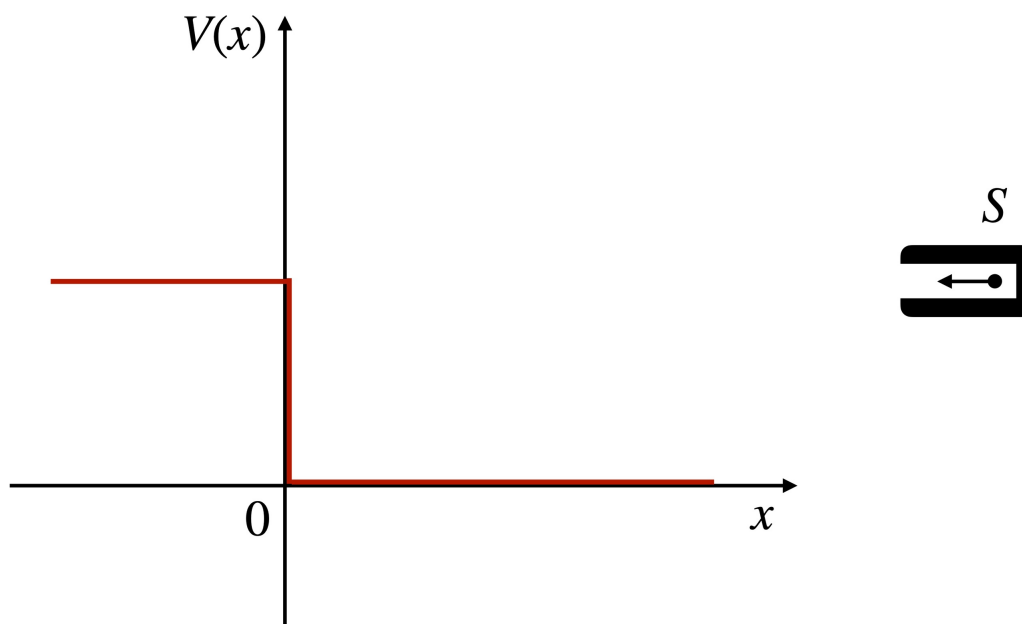


Рис. 7.4. Пример: потенциальный барьер в виде ступени.

Рассмотрим первый случай. Пусть, энергия частицы E меньше чем высота ступеньки U . Запишем волновую функцию для этого случая, разбив ее на две части: справа и слева от нуля.

$$U > E$$

$$\psi = \begin{cases} x > 0: & A_1 \sin(kx + \varphi), \quad k = \sqrt{E} \\ x < 0: & A_2 e^{\kappa x}, \quad \kappa = \sqrt{U - E} \end{cases} \quad (7.17)$$

где φ – некоторая начальная фаза.

Для случая $x < 0$ вместо линейной комбинации двух действительных экспонент мы взяли только одну – с положительной степенью. Из физических соображений понятно, что, поскольку квадрат волновой функции есть плотность вероятности, то ее значение в области $x < 0$ должно уменьшаться.

Однако, несмотря на то, что плотность вероятности экспоненциально затухает в области $x < 0$, она все же отлична от нуля, то есть, частица все-таки проникла в классически недоступную область. Более того, если бы потенциал был в виде стенки (Рис. 7.5), а не ступеньки (Рис. 7.4), то возможен случай прохождения через него квантовой частицы, что невозможно в классической механике.

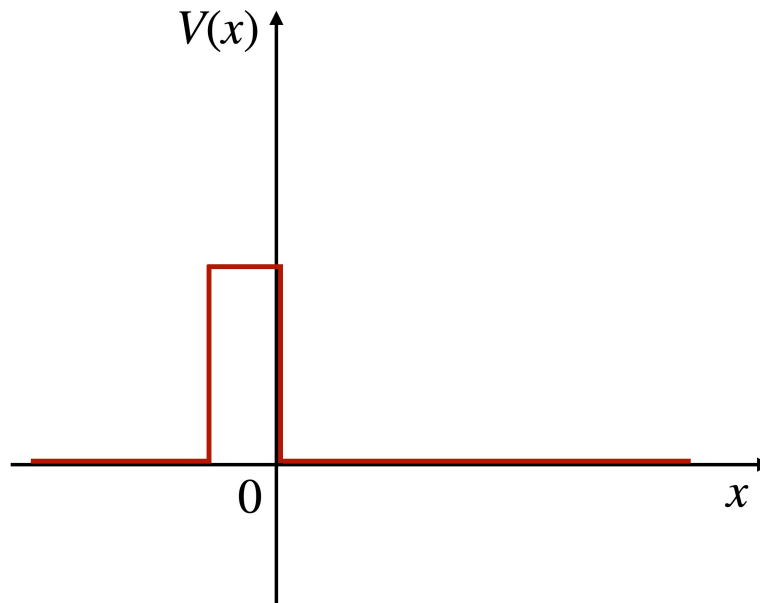


Рис. 7.5. Пример: потенциальный барьер в виде стенки конечной ширины.

Теперь сошьем нашу волновую функцию (7.17) в точке $x = 0$, решив следующую систему уравнений (равенство волновых функций и их первых производных по разные стороны барьера):

$$\begin{cases} A_1 \sin \varphi = A_2 \\ A_1 k \cos \varphi = A_2 \kappa \end{cases} \quad (7.18)$$

Выразим фазу φ , поделив второе уравнение на первое:

$$\operatorname{ctg} \varphi = \sqrt{\frac{U - E}{E}} \quad (7.19)$$

и найдем соотношение между коэффициентами A_1 и A_2 :

$$\frac{A_2}{A_1} = \sqrt{\frac{E}{U}} \quad (7.20)$$

Однако, определив лишь отношение $\frac{A_2}{A_1}$ мы не решили полностью систему и имеем некоторую неопределенность в выборе этих коэффициентов. Этой неопределенности можно избежать применив условие нормировки.

Итак, мы нашли собственные функции (7.17). Каким собственным значениям – значениям энергии они соответствуют? Ответ: любым, главное чтобы было выполнено условие $E < U$, спектр значений энергии непрерывен.

В случае $E > U$ решение аналогично (с некоторыми поправками):

- 1) При $x > 0$: решение будет выглядеть как линейная комбинация двух мнимых экспонент.
- 2) При $x < 0$: тоже линейная комбинация двух мнимых экспонент, но с другими параметрами.

Далее процедура аналогична: сшивая волновую функцию в точке $x = 0$ определяем искомые коэффициенты.

Обратим внимание на отличие данного случая в квантовой механике от классической. В области $x > 0$ волновая функция будет выглядеть как

$$\psi = A e^{ikx} + B e^{-ikx}, \quad k = \sqrt{E}$$

Она представляет собой суперпозицию двух плоских волн, распространяющихся в разных направлениях. То есть, в квантовой механике, даже в случае $E > U$ частица долетев до барьера может с какой-то вероятностью как пролететь дальше, так и отразиться от него, в отличие от классического случая.

Лекция 8. Решение стационарного уравнения Шредингера.

Оператор Гамильтона для решения стационарного уравнения Шредингера.

В этой лекции мы будем обсуждать задачу гармонического осциллятора. Задачи на гармонический осциллятор представляют интерес для практически любой области естествознания, и квантовая механика не исключение. Ниже мы рассмотрим случай одномерного гармонического осциллятора, но (здесь можно вспомнить классическую механику), даже когда имеется многомерная система и потенциал взаимодействия между частицами билинейный, то такую систему, с помощью некоторого линейного преобразования, всегда можно свести к задачам для отдельных осцилляторов. Такие отдельные осцилляторы, правда, уже будут описывать не колебания отдельных частиц, а некоторых их комбинаций. Тем не менее, благодаря этому, нам будет достаточно рассмотреть случай одномерного осциллятора.

Запишем классическую функцию Гамильтона:

$$H = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{1}{2} kx^2 \quad (8.1)$$

Соответствующий оператор Гамильтона:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} kx^2 \quad (8.2)$$

Используя этот гамильтониан будем решать стационарное уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (8.3)$$

Используя соотношение

$$\frac{k}{m} = \omega^2 \quad (8.4)$$

Подставляем (8.2) в (8.3):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi'' + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \psi - E\psi = 0 \quad (8.5)$$

Преобразуем дальше:

$$\psi'' + (\varepsilon - \lambda^2 x^2) \psi = 0 \quad (8.6)$$

где

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{m\omega}{\hbar} \\ \varepsilon &= E \frac{2m}{\hbar^2} \end{aligned} \quad (8.7)$$

Чтобы полностью определить данную задачу необходимо также задать граничные условия. Рассматриваемая волновая функция определена на всей числовой оси $x \in (-\infty, +\infty)$. Исходя из физических соображений прежде всего поймем как она себя ведет при $x \rightarrow \pm\infty$.

В гармоническом осцилляторе, при отклонении частицы из положения равновесия возникает сила, стремящаяся вернуть ее в положение равновесия, следовательно при $x \rightarrow \pm\infty$ волновая функция также должна стремиться к нулю:

$$\psi \rightarrow 0, \quad |x| \rightarrow \infty \quad (8.8)$$

Рассмотрим теперь как будет вести себя уравнение (8.6) при достаточно больших значениях x , таких, что параметром ε можно пренебречь по сравнению с $\lambda^2 x^2$.

Тогда, асимптотическое уравнение, при достаточно больших значениях $|x|$, запишется как

$$\psi'' - \lambda^2 x^2 \psi = 0 \quad (8.9)$$

Простая экспонента здесь не подходит. Попробуем взять функцию следующего вида:

$$\psi \sim e^{\alpha x^2} \quad (8.10)$$

где α – некоторый неизвестный параметр.

Подставив (8.10) в (8.9) нетрудно найти, что

$$\alpha = \pm \frac{\lambda}{2}$$

Поскольку λ – положительное число, а волновая функция, как мы выяснили из физических соображений, не должна расти на бесконечности, то для α необходимо выбрать знак "минус". Тогда наше асимптотическое решение (8.10) перепишется в виде:

$$\psi \sim e^{-\frac{\lambda}{2} x^2} \quad (8.11)$$

Определившись с асимптотическим видом волновой функции, будем искать решение в виде:

$$\psi = y(x) e^{-\frac{\lambda}{2} x^2} \quad (8.12)$$

Подставляя его в уравнение (8.6) получим какое-то дифференциальное уравнение относительно неизвестной функции $y(x)$.

$$y'' - 2\lambda xy' + (\varepsilon - \lambda) y = 0 \quad (8.13)$$

Также, добавим условие: функция $y(x)$ не должна нарушать асимптотику (8.11).

Попробуем среди простых функций подобрать удовлетворяющую этому уравнению (8.13). Начнем с константы:

$$y = a_0 = const \quad : \quad \varepsilon = \lambda \implies E = \frac{1}{2} \hbar \omega \quad (8.14)$$

Следующая по простоте функция:

$$y = a_1 x = const \quad : \quad \varepsilon = 3\lambda \implies E = \frac{3}{2} \hbar \omega \quad (8.15)$$

Далее может захотеться попробовать $y = a_2 x^2$, однако, подставив в уравнение, несложно убедиться, что оно не подходит. Также и для более высоких степеней x .

Попробуем обобщить, представив искомую функцию в виде следующего ряда:

$$y = \sum_n a_n x^n \quad (8.16)$$

Заметим, что любая конечная степень не нарушит выбранную асимптотику.

Подставляя (8.16) в (8.13), в результате получим

$$\sum_n a_n n(n-1) x^{n-2} - 2\lambda \sum_n a_n n x^n + (\varepsilon - \lambda) \sum_n a_n x^n = 0$$

Перепишем его следующим образом:

$$\sum_n a_n n(n-1) x^{n-2} = \sum_n a_n x^n [\lambda(2n+1) - \varepsilon]$$

Приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях x , получим рекурсивное соотношение для коэффициентов:

$$a_{n+2} = a_n \frac{\lambda(2n+1) - \varepsilon}{(n+2)(n+1)} \quad (8.17)$$

Чтобы определить энергетический параметр ε , потребуем чтобы числитель обращался в ноль, поскольку мы помним что полином выше первой степени нам уже не подошел. Отсюда находим

$$\varepsilon = \varepsilon_n = \lambda(2n+1) \quad (8.18)$$

Подставляя (8.18) в (8.7), находим значения энергетического спектра:

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (8.19)$$

Таким образом, мы получили чисто дискретный спектр для гармонического осциллятора. Также можно заметить что он является эквидистантным – расстояние между любыми соседними уровнями составляет $\hbar\omega$.

Также, в качестве примера нарисуем как будут выглядеть волновые функции для первых двух уровней. Первый энергетический уровень называют также основным состоянием. Волновая функция, описывающая основное состояние, имеет вид распределения Гаусса 8.1.

Внешний вид волновой функции первого возбужденного состояния показан на (Рис. 8.2).

Если заглянуть в справочник, то можно встретить такое решение стационарного уравнения Шредингера:

$$\begin{aligned} \psi_n &= C_n y_n e^{-\frac{1}{2} \lambda x^2} \\ y_n(x) &= H_n(\sqrt{\lambda} x) \\ H_n() &= (-1)^n e^{2} \frac{d^n}{d^n} e^{-2} \end{aligned} \quad (8.20)$$

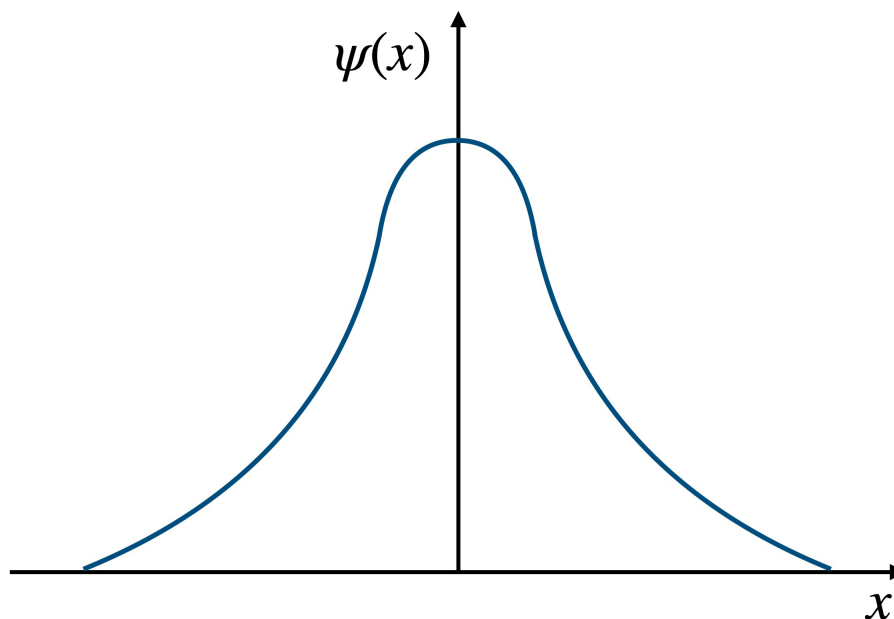


Рис. 8.1. Схематический вид волновой функции основного состояния одномерного гармонического осциллятора.

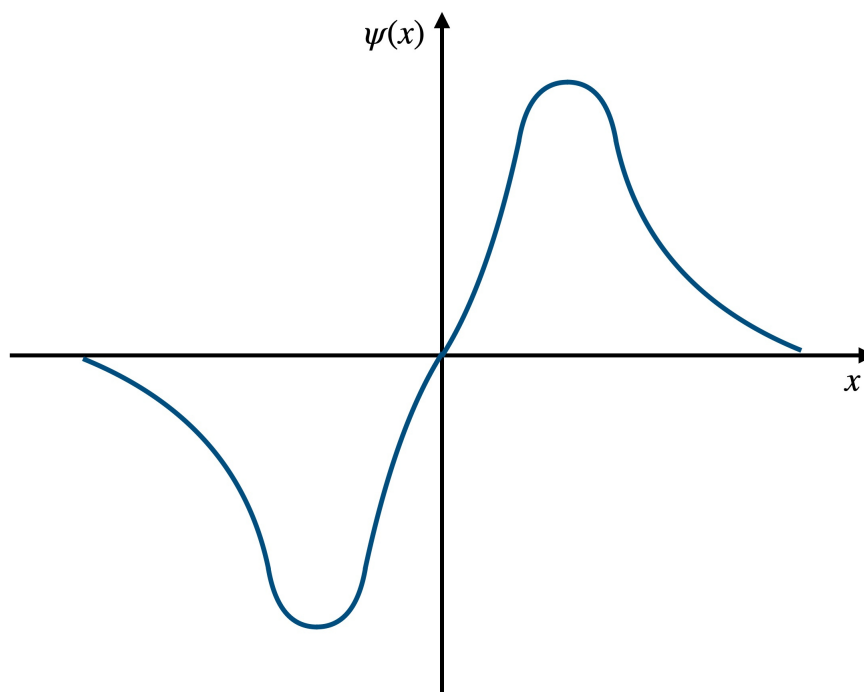


Рис. 8.2. Схематический вид волновой функции первого возбужденного состояния одномерного гармонического осциллятора.

где C_n – нормировочные множители, а $H_n(x)$ – полином Эрмита.

Вероятность нахождения осциллятора в диапазоне.

Сравним квантовый осциллятор с классическим. Вероятность нахождения осциллятора в некотором малом диапазоне определяется выражением:

$$P(x, x + dx) = |\psi|^2 dx \quad (8.21)$$

Попробуем ввести вероятность нахождения осциллятора в каком-то положении в классической механике. Нам известно, что решая соответствующие динамическое уравнение мы находим функцию, описывающую его движение.

Рассмотрим случай, когда нам известна энергия, являющаяся интегралом движения, однако положение осциллятора в начальные моменты времени неизвестно. Исходя из известной энергии можно определить точки поворота x_1 и x_2 (Рис. 8.3). То есть, нам известно, что рассматриваемый осциллятор колеблется между этими положениями по закону синуса или косинуса.

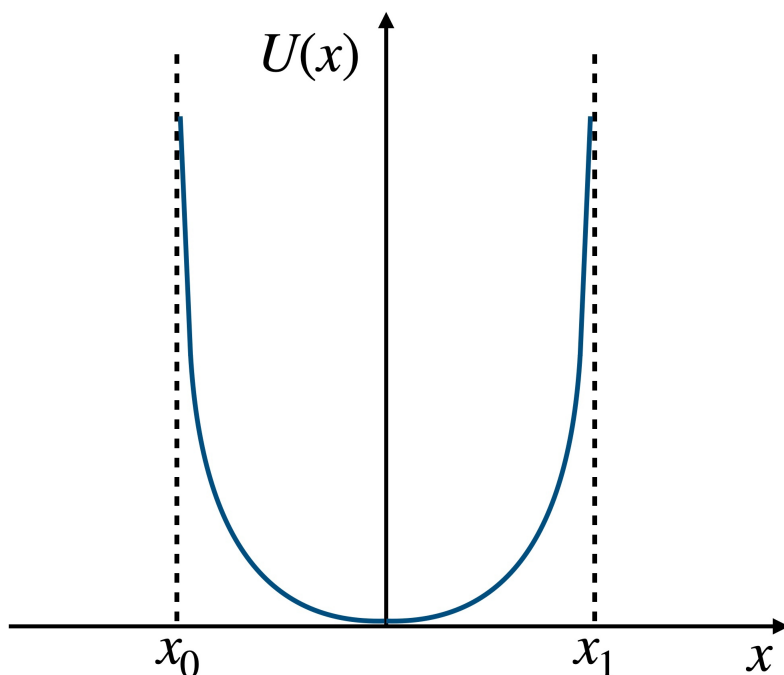


Рис. 8.3. Закон движения классического гармонического осциллятора и точки поворота.

Пусть теперь нам нужно определить наиболее вероятное положение этой точки в некоторый выбранный момент. Определим классическую плотность вероятности как:

$$P_{cl}dx = \frac{dt}{T} = \frac{1}{T} \frac{dx}{\sqrt{\frac{2}{m}(E-U)}} \quad (8.22)$$

где T – период колебаний.

Далее, сравним плотность вероятности в классическом случае $\frac{1}{T} \frac{1}{\sqrt{\frac{2}{m}(E-U)}}$ с плотностью вероятности в квантовом $|\psi|^2$ (Рис. 8.4) (Рис. 8.5).

В первом случае (Рис. 8.4) плотность вероятности является функцией координаты, поскольку $U = U(x)$. Также заметим, что в моменты поворота, то есть когда $U = E$, появляется сингулярность и плотность вероятности стремится к бесконечности. Поэтому вероятнее всего обнаружить систему в точках поворота.

В квантовом же случае, для основного состояния, плотность вероятности определяется квадратом распределения Гаусса (Рис. 8.4).

То есть, распределения имеют кардинально различный вид.

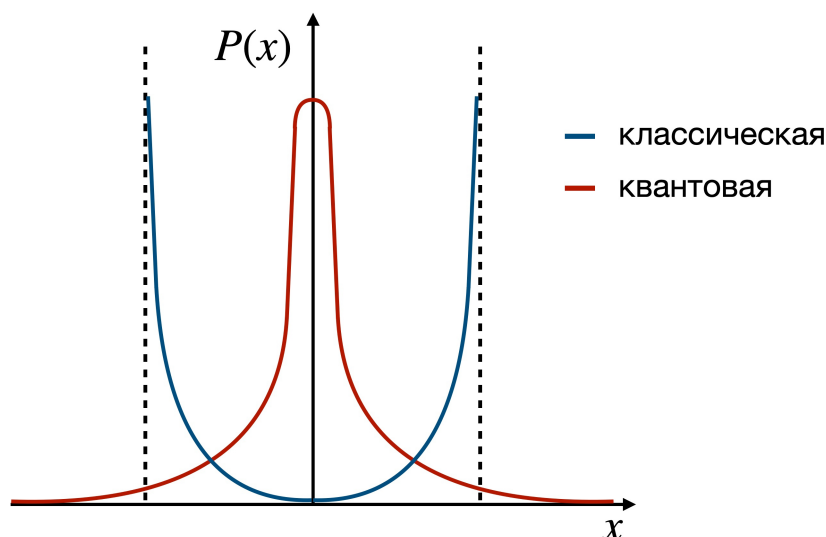


Рис. 8.4. Распределение вероятности положения одномерного гармонического осциллятора в классическом (синий) и квантовом (красный) случае для основного состояния.

В случае же первого возбужденного состояния (Рис. 8.5) поведение плотности вероятности в классическом случае останется тем же, лишь станут дальше от положения равновесия точки поворота, а для квантового случая зависимость заметно поменяется. В некотором смысле, в этом случае зависимости более похожи.

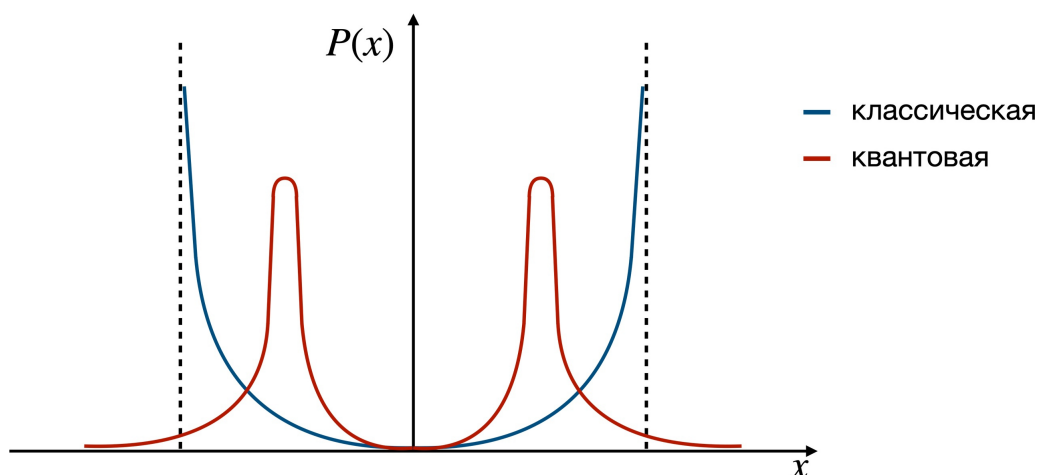


Рис. 8.5. Распределение вероятности положения одномерного гармонического осциллятора в классическом (синий) и квантовом (красный) случае первого возбужденного состояния.

Если же взять достаточно большие значения уровней энергии, то сходство становится все более заметным (Рис. 8.6). Следовательно, можно заключить, что при достаточно больших значениях энергии, зависимость плотности вероятности в классическом случае в среднем повторяет таковую в квантовом.

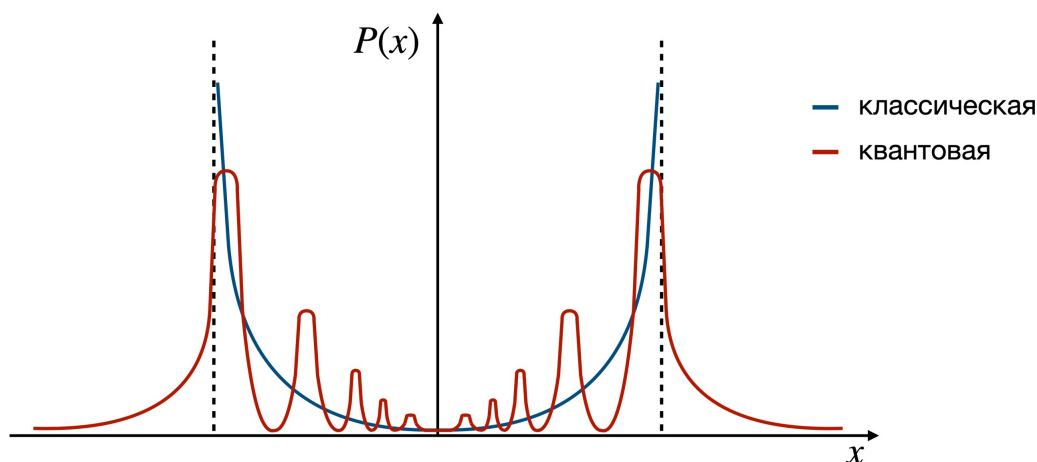


Рис. 8.6. Схематический вид распределения плотности вероятности положения одномерного гармонического осциллятора в классическом (синий) и квантовом (красный) при достаточно больших значениях энергии.

Лекция 9. Двумерный осциллятор и нестационарные состояния квантовой системы

Решение задачи про двумерный осциллятор

Предположим, что в двумерном осцилляторе частицы движутся на плоскости x, y , тогда верно равенство

$$H = H_x + H_y.$$

Это два одинаковых гамильтониана, но в одном фигурирует координата x , а в другом y .

Каждый гамильтониан состоит из оператора кинетической энергии и потенциальной. Кинетическая энергия в данном случае для H_x

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}.$$

Для H_y такая же формула, только вместо x стоит y , так как y одной и той же частицы одна и та же масса. Потенциальная энергия имеет вид

$$U = \frac{1}{2} (x^2 + y^2).$$

Запишем уравнение Шрёдингера, которое требуется решить.

$$H\Psi = E\Psi$$

Аналогично решению волновых уравнений, оператор разбивается на слагаемое, в котором есть время, нет координат и на слагаемое, в котором времени нет, а координаты есть. Теперь волновую функцию, которая зависит от x и y буду записывать как $\Psi = \Psi_x \Psi_y$ (1), нижние индексы будут говорить от чего зависят эти функции. Подставим равенство (1) в уравнение Шрёдингера.

$$\Psi_y H_x \Psi_x + \Psi_x H_y \Psi_y = E \Psi_x \Psi_y$$

Умножим уравнение на $\Psi_x^{-1} \Psi_y^{-1}$

$$\Psi_x^{-1} H_x \Psi_x + \Psi_y^{-1} H_y \Psi_y = E$$

$$\psi_x^{-1} H_x \psi_x = E - \psi_y^{-1} H_y \psi_y$$

Метод разделения переменных. Слева функция только от x , справа только от y . Это возможно тогда и только тогда, когда каждая из этих частей равна одной и той же константе разделения.

$$\psi_x^{-1} H_x \psi_x = \lambda$$

$$H_x \psi_x = \psi_x \lambda$$

Тогда получаем уравнение для одномерного гармонического осциллятора x . В место константы разделения λ напомним E_x

$$H_x \psi_x = \psi_x E_x$$

Из второго уравнения получаем

$$H_y \psi_y = \psi_y (E - \lambda)$$

Получили уравнение для второго гармонического осциллятора y

$$H_y \psi_y = \psi_y E_y$$

Энергия двумерного осциллятора равна сумме энергий E_x и E_y .

$$E_x = h\omega \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) \rightarrow E_{n1} (2)$$

Аналогично распишем энергию для E_y .

$$E_y = h\omega \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) \rightarrow E_{n2} (3)$$

Суммируя уравнения (2) и (3) получаем энергию двумерного осциллятора

$$E = h\omega (n_1 + n_2 + 1) = h\omega (n + 1)$$

Где квантовое число n есть сумма квантовых чисел, определяющих энергию двух одномерных осцилляторов.

Переобозначим волновые функции $\psi_x \rightarrow \psi_{n1}$ и $\psi_y \rightarrow \psi_{n2}$.

$$H \psi_{n1n2} = E_n \psi_{n1n2}$$

$$\psi_{n1n2} = \psi_{n1}(x) \psi_{n2}(y)$$

Вырождение

Особенность заключается не только в размерности, но и в наличии вырождения, которое выражается в том, что одному и тому же значению энергии соответствует более чем одна собственная функция. n принимает значения $0, 1, 2, \dots$

$$n=0, \psi_0(x) \psi_0(y)$$

$$n = 1 \begin{cases} n_1 = 1, n_2 = 0, & \psi_1(x) \psi_0(y) \\ n_1 = 0, n_2 = 1, & \psi_0(x) \psi_1(y) \end{cases}$$

Вырождение равно двум, одному собственному значению соответствуют две разные собственные функции.

$$n = 2 \begin{cases} n_1 = 2, n_2 = 0, & \psi_2(x) \psi_0(y) \\ n_1 = 1, n_2 = 1, & \psi_1(x) \psi_1(y) \\ n_1 = 0, n_2 = 2, & \psi_0(x) \psi_2(y) \end{cases}$$

Кратность вырождения равна трём, одному значению энергии соответствует три разные функции.

В частном случае для произвольного n кратность вырождения будет $n + 1$, $n + 1$ различных собственных функций отвечает одному и тому же значению энергии, которая определяется главным квантовым числом n

Построение оператора произведения величин

Задача: физической величине F ставится в соответствие A ($F \rightarrow A$), физической величине G ставится в соответствие B ($G \rightarrow B$). Построить оператор, который отвечает произведению физических величин FG ($FG \rightarrow ?$).

Каждая физическая величина является функцией координат и импульсов. Зависимость любой физической величины есть полином по компонентам импульса. Если есть только степени импульса, умноженные на различные функции от координат, операторы которых это сами функции от координат, то произведение от двух данных физических величин будет выглядеть таким образом:

$$FG = \phi(x, p)$$

$$f(x)p^k \rightarrow xp(4)$$

Из блоков (4) построим функцию представляющую физическую величину, которая изначально была равна произведению.

При расчёте среднего значения, используем третий постулат, который говорит, что среднее значение есть скалярное произведение, в котором в состоянии ψ появляется оператор соответствующий физической величине.

$$(\psi, A\psi)$$

Чтобы построить этот оператор, берём функцию, которая представляет из себя этот оператор и говорим, что оператор есть та же самая функция, только вместо импульсов берём соответствующие операторы импульсов.

$$A = F(x, \hat{p}) = xp \rightarrow x\hat{p}$$

Нужно проследить, чтобы это был эрмитов оператор. Для этого надо взять произведение двух операторов.

Нестационарные состояния квантовой системы

Если стационарное состояние, то есть гамильтониана от времени не зависит, то нужно решать стационарное уравнение Шрёдингера. Изначально было волновое уравнение Шрёдингера, неизвестная волновая функция координат от времени.

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

В силу линейности и однородности этого уравнения можно взять любую линейную комбинацию решений

$$\sum_n C_n \psi_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

Чтобы коэффициенты определялись однозначно, надо знать начальное состояние системы, то есть начальную волновую функцию.

Гамильтониан включает в себя время, то есть нестационарные состояния системы. Рассмотрим случай, когда гамильтониан можно представить в виде:

$$H = H_0 + H'(t)$$

Где H_0 не зависит от времени, а в H' время фигурирует. Предполагается, что все члены являются эрмитовыми операторами.

$$H_0 \psi_n = E_n \psi_n$$

Волновые функции имеют вид:

$$\psi_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

Эти функции определяют полный базис. поэтому волновую функцию, которая удовлетворяет волновому уравнению Шрёдингера в какой-то фиксированный момент времени также можно представить в виде ряда по собственным функциям гамильтониана H_0 .

$$\sum_n C_n \psi_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

В общем случае коэффициенты C_n являются функциями времени. Тогда получаем равенство:

$$\sum_n C_n(t) \psi_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} = \psi$$

Получили решение волнового уравнения для любого момента времени. Зависимость волновой функции от времени переносится на коэффициенты $C_n(t)$. Если есть зависимость этих коэффициентов от времени, то известны решения волнового уравнения Шрёдингера.

Подставим решения в первоначально уравнение Шрёдингера. В левой части:

$$ih \frac{\partial \psi}{\partial x} = ih \sum_n C_n \psi_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} + ih \sum_n C_n \psi_n \left(-\frac{i}{\hbar} \right) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

В правой части получим выражение:

$$H \psi = \sum_n C_n E_n \psi_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} + \sum_n C_n (H' \psi_n) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

Левая часть уравнения равна правой. Полученное соотношение умножаем на собственную функцию H_0 и интегрируем по координатам, учитывая что собственные функции ортонормированные.

$$ih\dot{C}_k e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t} + C_k E_k e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t} = C_k E_k e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t} + \sum_n C_n H'_{kn} e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}$$

$$ih\dot{C}_k e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t} + C_k E_k e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t} = C_k E_k e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t} + \sum_n C_n H'_{kn} e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}$$

где $H'_{kn} = (\psi_k | H' | \psi_n)$

$$ih\dot{C}_k = \sum_n C_n H'_{kn} e^{i\omega_{kn} t}$$

где $\omega_{kn} = \frac{E_k - E_n}{\hbar}$

Получили бесконечную систему дифференциальных уравнений первого порядка относительно неизвестных коэффициентов разложения вместо исходного уравнения Шрёдингера.

Соотношение замкнутости

Полный базис означает, что любую волновую функцию можно представить в виде:

$$\psi = \sum_n C_n U_n$$

где $C_n = (U_n, \psi)$

$$\sum_n U_n^*(x') U_n(x) = \delta(x' - x)$$

Из соотношения полноты следует соотношение замкнутости. Также можно сделать обратную операцию, которая говорит, что если справедливо для какого-то набора функций соотношение замкнутости, то функции образуют полный базис

Волновая функция при дискретном спектре

Интеграл Фурье

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} f(p) e^{\frac{i}{\hbar} p x} dp$$

$f(p)$ -амплитуда Фурье

Обратное преобразование вычисляется по заданной функции $\psi(x)$

$$f(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) e^{-\frac{i}{\hbar}px} dx$$

Переобозначим $\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar}px} = U_p(x)$, $f(p) = C_p$

Если есть дискретный спектр, то волновая функция имеет вид:

$$\psi = \sum_n C_n U_n$$

где $C_n = (U_n, \psi)$. Получаем дискретный базис, в котором разделение по бесконечному числу базисных функций, но они все просчитаны

$$\psi = \int_{-\infty}^{\infty} C_p U_p$$

где $C_p = (U_p, \psi)$. Получили аналогию предыдущему уравнению, только разделение по сплошному множеству базисных функций, поэтому

$$\sum_n \rightarrow \int dp$$

Коэффициент для дискретного базиса

$$C_n = (U_n, \psi) = \left(U_n \sum_m C_m U_m \right) = \sum_m C_m (U_n, U_m)$$

Тождество возможно только при

$$(U_n, U_m) = \delta_{nk}$$

Скалярное произведение разных функций даёт ноль, скалярное произведение функции самой на себя даёт единицу. Проведем аналогичные операции для сплошного спектра

$$C_p = (U_p, \psi) = \left(U_p, \int_{-\infty}^{\infty} C_{p'} U_{p'} dp' \right) = \int_{p'} C_{p'} (U_p, U_{p'}) dp'$$

Чтобы выражение обратилось в тождество $(U, U_{p'}) = \delta(p - p')$ Скалярное произведение даёт ноль, так как дельта-функция равна нулю везде, кроме одной точки p' равной p . Скалярное произведение функции самой на себя дает бесконечность.

Пространство волновых функций дополняется функциями, которые нормированы на дельта-функции, что называется оснащенными гильбертовым пространством. Полный базис, по которому можно раскладывать все волновые функции, может содержать как дискретную часть, так и непрерывную часть.

Лекция 10. Задача про атом водорода

Вступление

В прошлой лекции были введены волновые функции, которые не нормируемы. Существуют такие состояния квантовых систем, которые не могут быть описаны нормируемыми волновыми функциями. Базис можно устраивать из функций дискретного спектра, которые подчиняются такому условию, при этом они ортонормированные:

$$(U_n, U_m) = \delta_{nk}$$

Также были введены и новые функции, которые подчиняются условию $(U, U_{p'}) = \delta(p - p')$

На самом деле дельта-функция не является символом Кронекера, так как это скалярное произведение будет равняться 0 при любом p' не равном p . В отличии от дискретного спектра скалярное произведение такой функции самой на себя даст не единицу, а бесконечность. Данные функции дополнили привычное гильбертово пространство, получили оснащённое гильбертово пространство.

Если функция разложена по полному базису, то в этом базисе есть дискретная часть и непрерывная часть.

$$\psi(x) = \sum_n C_n U_n + \int_p C_p U_p dp$$

В этом случае базис будет полный, но он должен содержать как функции дискретного спектра, так и непрерывного.

Соответствующее условие замкнутости теперь будет выглядеть по-другому

$$\sum_n U_n(x) U_n^*(x') + \int_p U_p(x) U_p^*(x) dp = \delta(p - p')$$

Задача про атом водорода

Бор побывав в Манчестере у Резерфорда и увидев его опыты, в которых золотая фольга бомбардировалась альфа частицами, подавляющее большинство которых

пролетало через эту фольгу, придумал боровскую модель, которая была конгломератом в представлении из классической механики, где она не мешала, и отказом в той же классической механике, где она противоречила экспериментальным данным.

В результате Бор сформулировал закон: вопреки теории поля электрон может находиться на какой-то избранной орбите, не излучая электромагнитное поле. А потом по какой-то причине он может переходить с одной избранной орбиты на другую, при этом излучая, и частота излучения пропорциональна разности энергий этих орбит.

Чтобы это совпадало с экспериментальными данным по наблюдениям за солнечным спектром, в котором присутствовал атомарный водород, Бор вывел формулу:

$$E_n = -\frac{1}{2n^2}, n = 1, 2, \dots (5)$$

Поскольку эта формула сочетается с экспериментальными данными, очевидно, что при решении стационарного уравнение Шредингера для атома водорода получится энергетический спектр, то есть спектр собственных значений гамильтониана, который должен соответствовать формуле (5).

Координаты центра масс

В классической механике, когда исследуется качественное движение частицы в центральном поле, используется концепция эффективного потенциала, которая есть реальный потенциал между двумя частицами плюс центробежный потенциал.

Энергия является интегралом движения, и она должна быть горизонтально оси. если это горизонтальная асимптота находится ниже оси, то мы получаем условие, что частица движется в плоскости и ограничена точками, которые являются корнями уравнения $U_{ef} = E$.

Если энергия больше нуля, то это инфинитное движение, и частица может уходить от начала координат как угодно далеко, данное движение описывается с помощью гиперболы. Нужно построить соответствующий гамильтониан.

Исходно имеется две частицы: протон и электрон. Сначала отделяем центр масс, рассматриваем движение одной частиц с приведённой массой вокруг общего центра

масс. Эта приведённая масса для атома водорода практически равна массе электрона, из-за маленькой разности между массами протона и электрона, поэтому можно рассматривать движение одной частицы в центральном поле.

Для квантовой механики:

Введём координату центра масс $\vec{R} = \frac{m_e \vec{r}_e + m_p \vec{r}_p}{m_e + m_p}$ и какие-то координаты $\vec{r} = \vec{r}_p - \vec{r}_e$. Напишем классическую функцию гамильтониана, которая распадётся на две части:

$$H = H(\vec{R}) + H(\vec{r})$$

Переход к квантовой механике

$$H = H(\vec{R}) + \hat{H}(\vec{r})$$

Гамильтониан содержит всё что положено для электрона и протона, как взаимодействующих частиц.

При решении уравнения:

$$H\psi = E\psi$$

Гамильтониан разбивается на два слагаемых, одно зависит от \vec{R} , а другое не зависит от \vec{R} . Поэтому искомую волновую функцию можно представить, как:

$$\psi = \psi(\vec{R}) \psi(\vec{r})$$

Уравнение разбивается на два с использованием метода разделения переменных. Гамильтонианом для функции $H(\vec{R})$ будет только оператор кинетической энергии, то есть эта частица суммарно массы будет являться свободной частицей, поэтому эта функция будет плоской волной.

Теперь помещаем систему отсчета в общий центр масс и рассматриваем только квантовую задачу с гамильтонианом $\hat{H}(\vec{r})$.

Гамильтониан электрона и декартовы координаты

Гамильтониан для электрона в декартовых координатах:

$$H = \frac{1}{2m}p^2 + U(r)$$

В классической механике рассматривалась функция гамильтониана, для которой был сделан переход из декартовых координат к сферическим, так как сила, которая действовала на электрон не зависела от направления, а зависела от расстояния до протона.

$$H = \frac{1}{2m}p_r^2 + \frac{p_\phi^2}{2mr^2} + U(r) \quad (6)$$

где ϕ -циклическая координата и $p_l = \left| \vec{l} \right|$. Получили корректную функцию Гамильтона с учётом симметрии.

Прежде чем переходить к квантовому гамильтониану в этих координатах, используем вспомогательное элементарное соотношение:

$$\left(\vec{a} \times \vec{b} \right)^2 = a^2b^2 - \left(\vec{a}, \vec{b} \right)$$

Возьмём:

$$\vec{a} = \vec{r}$$

$$\vec{b} = \vec{p}$$

$$l^2 = r^2p^2 + (\vec{r} \vec{p})^2$$

$$p^2 = \frac{1}{r^2}(\vec{r} \vec{p})^2 + \frac{l^2}{r^2}$$

$$H = \frac{1}{2m} \frac{1}{r^2} (\vec{r} \vec{p})^2 + \frac{l^2}{2mr^2} + U(r) \quad (7)$$

При сравнении записей (6) и (7), замечаем, что $\frac{1}{r^2}(\vec{r} \vec{p})^2$ представляет из себя квадрат импульса, выраженный в декартовых координатах. То есть всё ещё осталось в декартовых координатах, но уже появилась структура, которая отвечает симметрии задачи. Запишем квантовый гамильтониан:

$$\frac{1}{r^2} (\vec{r} \vec{p})^2 = p_r^2$$

$$p_r = \frac{1}{r} (\vec{r} \vec{p}) \rightarrow \hat{p}_r$$

$$\frac{1}{r} (\vec{r} \vec{p}) \rightarrow \frac{1}{r} \frac{\hbar}{i} (\vec{r} \nabla) = \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \left(x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

Чтобы оператор был эрмитов, каждое слагаемое в скобках должно быть эрмитовым.

$$(\vec{r} \vec{p}) = \frac{1}{2} (\vec{r} \vec{p} + \vec{p} \vec{r})$$

$$\frac{1}{r} \left(x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial z} \right) + \left(x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial z} \right) \frac{1}{r}$$

Возьмём функцию $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ и подействуем на неё первым слагаемым из первой скобки:

$$x \frac{\partial}{\partial x} f = \frac{\partial f}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial r} \frac{x}{r}$$

При действии оператора $\left(x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial z} \right)$ на произвольную функцию $f(r)$ получаем $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial f}{\partial r}$. То есть получилось избавиться от всех декартовых производных и вместо них появилась производная.

В итоге, из классической функции Гамильтона получился гамильтониан, в котором все операторы выражены через полярные координаты. Осталось рассмотреть действие второго слагаемого на произвольную функцию.

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} x \frac{1}{r} + \frac{\partial}{\partial y} y \frac{1}{r} + \frac{\partial}{\partial z} z \frac{1}{r} \right) f$$

Рассмотрим действие первого слагаемого на данную функцию:

$$\frac{\partial}{\partial x} x f = \frac{1}{r} f + x \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{r} \right) f + \frac{x}{r} \frac{\partial f}{\partial z}$$

При действии оператора $\left(x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial z} \right) \frac{1}{r}$ на произвольную функцию $f(r)$ получаем $\frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial z} + \frac{2}{r} \right)$.

Тогда получаем:

$$\hat{p}_r = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right)$$

Оператор радиального импульса, выраженный через радиальные переменные.

При возведении импульса в квадрат получаем:

$$\hat{p}_r^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right)$$

$$l^2 = l_x^2 + l_y^2 + l_z^2$$

$$l_x = yp_z - zp_y \rightarrow \hat{l}_x = \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

Чтобы узнать, как оператор l^2 действует на функцию, которая зависит от радиальной переменной, надо узнать:

$$\begin{aligned} \hat{l}_x f(r) &= \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) f = 0 \\ l_x^2 f &= 0 \end{aligned}$$

Операторы l_y^2 , l_z^2 устроены также, как оператор l_x^2 , поэтому тоже дают 0. Это означает, что оператор l^2 не содержит переменной r , так как на произвольной функции $f(r)$ он её зануляет. Значит он содержит радиальную переменную и два угла, следовательно:

$$l_x^2 Y(\vartheta, \varphi)$$

Гамильтониан теперь имеет вид:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \hat{p}_r^2 + \frac{\hat{l}^2}{2mr^2} + U(r)$$

Решим стационарное уравнение Шредингера:

$$H\psi = E\psi$$

$$\psi = \psi(r, \vartheta, \varphi)$$

$$2mr^2(H - E)\psi = 0$$

$$(r^2 p_r^2 + (U - E) 2mr^2 + l^2) \psi = 0$$

Таким образом, смогли добиться разделения переменных. В уравнение есть члены, которые зависят от r , но не зависят от углов, и есть слагаемое, которое зависит от углов, но не зависит от r .

Тогда волновую функцию представляем в виде произведения:

$$\psi = R(r) Y(\vartheta, \varphi)$$

$$Y (r^2 p_r^2 + (U - E) 2mr^2) R + R l^2 Y$$

$$Y (r^2 p_r^2 + (U - E) 2mr^2) R = -R l^2 Y$$

$$Y (r^2 p_r^2 + (U - E) 2mr^2) R = -R l^2 Y$$

Умножаем на Y^{-1} и на R^{-1} :

$$R^{-1} (r^2 p_r^2 + (U - E) 2mr^2) R = -Y^{-1} l^2 Y (8)$$

Получили случай разделения переменных, слева стоит функция, зависящая от r , а справа r в этой функции нет. Равенство будет выполняться тогда и только тогда, когда каждая из частей равны константе $-\lambda$.

$$-Y^{-1} l^2 Y = -\lambda$$

$$l^2 Y = \lambda Y$$

Нужно найти собственные функции и собственные значения оператора квадрата углового момента.

$$\lambda = h^2 l(l+1), l = 0, 1, 2, \dots$$

Эта собственная функция является собственной функцией одной из компонент оператора углового момента l_z , также эта функция является собственным значением для оператора l_z

$$l_z Y = \mu Y$$

$$\mu = \hbar m$$

m при заданном значении l пробегает ряд от $-l$ до $+l$

Значения собственных функций

Физические гармоники, собственные функции угловой части оператора Лапласа.

$$Y_{lm} = C_{lm} p_l^{|m|}(\cos\vartheta) e^{im\varphi}$$

Полином $p_l^{|m|}$ -присоединённый полином Лежандра.

$$p_l^{|m|} = (1 - U^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dU^m} p_l(U)$$

$$p_l(U) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dU^l} (U^2 - 1)^l$$

$$(Y_{lm}, Y_{l'm'}) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{lm}^* Y_{l'm'} \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$$

Решим вторую часть равенства (8)

$$R^{-1} (r^2 p_r^2 + (U - E) 2mr^2) R = -\lambda$$

$$\left(\frac{1}{2m} p_r^2 + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + U(r) \right) R(r) = ER(9)$$

Получили общее уравнение для любых двух частиц, которые взаимодействуют по средствам потенциала $U(r)$, который зависит только от расстояния, а не от направления. Полученное уравнение будет для атома водорода, если в качестве потенциала $U(r)$ записать конкретную формулу Кулоновского взаимодействия.

В данном уравнении возможны все состояния с $l = 0, 1, 2, \dots$. Это означает, что радиальная функция метится орбитальным квантовым числом l . Состояние системы, в которой $l = 0$, называется s состояние, $l = 1$ - p состояние, $l = 2$ - d состояние и так далее.

Краевые условия для уравнения (9):

Переменная r задана на полупрямой от 0 до ∞ . Если рассматривать связанные состояния должно выполняться, что если радиальная функция $R \rightarrow 0$, то $r \rightarrow \infty$, и если $R(0) = const$, то $r \rightarrow 0$.

Получилась краевая для дифференциального уравнения второго порядка с краевыми условиями.

Сделаем замену функции:

$$R(r) \rightarrow y(r) = rR(r)$$

Получим дифференциальное уравнение, если известно выражение для оператора квадрата радиального импульса.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}y'' + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}y + (U(r) - E)y = 0$$

Краевое условие для функции y :

$$y(0) = 0, r \rightarrow 0$$

$$y(r) \rightarrow 0, r \rightarrow \infty$$

Рассмотрим вероятность в сферическом слое.

$$|R|^2 r^2 dr$$

Когда r стремится к бесконечности, вероятность должна стремиться к нулю. Тогда если R убывает с ростом r быстрее, чем $\frac{1}{r}$, то при r стремящемся к бесконечности, y не должен быть нулём. Решение краевой задачи:

$$\left\{ \begin{array}{l} -\frac{\hbar^2}{2m}y'' + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}y + (U(r) - E)y = 0 \\ y(0) = 0, r \rightarrow 0 \\ y(r) \rightarrow 0, r \rightarrow \infty \end{array} \right.$$

Даст нам сами волновые функции и соответственно собственные энергии для атома водорода.

Лекция 11. Задача про атом водорода и алгебра коммутаторов

Вступление

Задача на атом водорода. В прошлой лекции был построен оператор, который соответствует радиальному импульсу.

$$p_r \rightarrow \hat{p}_r = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right)$$

Действовали таким образом, потому что надо было решать задачу в соответствии со сферической симметрией, которой обладает атом водорода. Следовательно разумные координаты-это сферические координаты, радиальные и два угла.

Кроме того, было показано, что любая компонента углового момента не содержит радиальной переменной, а действует только по угловым переменным.

$$\hat{l}_\varphi = \hat{l}_\varphi(\vartheta, \varphi)$$

В результате удалось достигнуть того, что уравнение Шредингера можно решать методом разделения переменных.

$$H\psi = E\psi$$

$$\psi = R(r)Y(\vartheta, \varphi)$$

Без вывода было принято во внимание:

$$\hat{l}^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}$$

l и m - это сферические гармоники. l пробегает все целые значения от 0,1,2,..., кроме того эта функция является собственной функцией для одной из компонент вектора углового момента. Задача на собственные значения возникла из разделения переменных.

$$l_z Y_{lm} = hm Y_{lm}$$

Причём m при заданном орбитальном квантовом числе l , пробегает все значения через единицу от $-l$ до $+l$. То есть $2l + 1$ значений.

Для радиальной функции $R(r)$ в методе разделения переменных получилось:

$$\left(\frac{1}{2m} \hat{p}_r^2 + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + U(r) - E \right) R(r) = 0$$

На основании граничных условий был сделан вывод, что функция $R(r)$ должна стремиться к 0 на ∞ и должна быть конечной при $r \rightarrow 0$.

$$R(r) \rightarrow y(r) = rR$$

Уравнение полученное по новой функции $y(r)$:

$$y'' + \left(-\frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (U - E) \right) y = 0$$

Краевые условия:

$$y(0) = 0$$

$$y(\infty) = 0$$

R должно стремиться к нулю быстрее, чем $\frac{1}{r}$.

Получили общую задачу для двух тел, которые взаимодействуют друг с другом с потенциалом, зависящим от расстояния.

Радиальное уравнение для атома водорода

Чтобы перейти к атому водорода зададим конкретный потенциал:

$$U = -\frac{e^2}{r}$$

Кулоновский потенциал взаимодействия между электроном и протоном. В системе единиц:

$$m = 1, e = 1, h = 1, \varepsilon = 2E$$
$$y'' + \left(\varepsilon + \frac{2}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) y = 0$$

С соответствующими краевыми условиями. Теперь стоит задача решить радиальное уравнений, это значит найти неизвестные: функцию $y = R$ и соответствующие собственные значения, которые фигурируют в уравнении.

Идея решения аналогична решению задачи для гармонических осцилляторов. Сначала рассматривается асимптотика: когда большие значения r , члены $\frac{2}{r}$ и $-\frac{l(l+1)}{r^2}$ могут быть вычеркнуты по сравнению с константой ε .

При этом получается асимптотическое уравнения при $r \rightarrow \infty$ имеет вид:

$$y'' + \varepsilon y = 0$$

Очевидно, что нужно искать решения вида $e^{\alpha r}$

$$\alpha = \pm \sqrt{-\varepsilon} \rightarrow -\sqrt{-2E}$$

Минус ε под корнем, так как в данной задаче для связанного состояния энергия отрицательна. А перед корнем нужно выбрать знак минус для того, чтобы функция спадала на ∞ .

Вторая асимптотика при $r \rightarrow 0$: Уравнение имеет вид:

$$y'' - \frac{l(l+1)}{r^2} y = 0$$

Нужно искать решения в виде степенной функции r^k .

$$k(k-1) = l(l+1)$$

$$k = -l, l+1$$

Но в силу краевого условия $y(0) = 0$, значение $k = -l$ не подходит, а подходит $k = l+1$.

Получаем, что асимптотика будет иметь вид r^{l+1} .

Теперь нужно взяться за всё уравнение без приближений, которые возникают за счёт асимптотик, и искать решения в виде произведения функция, одна из которых будет ϵ , а вторая не будет портить асимптотики.

$$y = e^{\alpha r} U(r)$$

$$U(r) = \sum_{i=0} a_i r^{i+l+1}$$

Данная функция не будет портить асимптотику в нуле за счёт $l+1$ и не должна на бесконечности. Если этот ряд превращается в полином, то есть содержит конечное число членов, то асимптотика не будет нарушаться на бесконечности.

$$y' = \alpha e^{\alpha r} U + e^{\alpha r} U'$$

$$y'' = \alpha^2 e^{\alpha r} U + 2\alpha e^{\alpha r} U' + e^{\alpha r} U''$$

$$U'' + 2\alpha U' + \alpha^2 U + \epsilon U + \frac{2}{r} U - \frac{l(l+1)}{r^2} U = 0$$

$$U'' - \frac{l(l+1)}{r^2} U + 2\alpha U' + \frac{2}{r} U = 0$$

При подстановке ряда в U'' и в $\frac{l(l+1)}{r^2} U$, у каждого члена степень понижается на два, При подстановке ряда в $2\alpha U'$ и в $\frac{2}{r} U$, степень понижается на единицу.

$$\sum_i a_i (i+l+1)(i+l) r^{i+l-1} - l(l+1) \sum_i a_i r^{i+l-1} = -2 \left(\sum_i a_i (\alpha(i+l+1) + 1) \right) r^{l+i}$$

Чтобы данное соотношение обратилось в тождество, коэффициент при каждой степени r должен обратиться в ноль.

$$a_{i+1} (i+l+2)(i+l+1) - l(l+1) = a_i 2(\sqrt{-\epsilon}(i+l+1) - 1)$$

Получили рекурсию: как последующий член в ряду, с помощью которого ищется решение дифференциального уравнения, выражается через предыдущий.

Рекурсия и главное квантовое число

Рекурсивная формула для неизвестных коэффициентов.

$$a_{i+1} = a_i \frac{2(\sqrt{-\varepsilon}(i+l+1) - 1)}{(i+l+2)(i+l+1) - l(l+1)}$$

Знаменатель всегда будет положительным числом.

Предположим:

$$a \neq 0, i = 0, 1, 2, \dots, n_r$$

$$a_i = 0, i = n_r + 1, n_r + 2, \dots$$

При $i = n_r$, числитель дроби должен обращаться в ноль.

$$\sqrt{-\varepsilon} = \frac{1}{(n_r + l + 1)} = \sqrt{-2E}$$

Эти условия обрывают бесконечный ряд и навязывают ему быть полиномом. Следовательно, обеспечивают правильную асимптотику. Одновременно можно определить значение энергии.

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{1}{(n_r + l + 1)^2}$$

Переобозначим $(n_r + l + 1)^2 = n$, где n -главное квантовое число. Следовательно энергия в атоме водорода полностью определяется главным квантовым числом n .

Формула для n :

$$n = n_r + l + 1$$

где n_r -радиальное квантовое число, которое может быть целым числом начиная с 0, l -орбитальное квантовое число, может принимать значения от 0. А n -главное квантовое число принимает целые значения начиная с единицы.

$$E_n = -\frac{1}{2n^2}$$

Запишем формулу в обычных единицах, которые были использованы.

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{me^4}{h^2} \frac{1}{n^2}$$

Если водородоподобный атом, то есть его заряд больше заряда протона, то:

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{mz^2 e^4}{h^2} \frac{1}{n^2}$$

Одному и тому же главному квантовому числу n соответствуют разные слагаемые. Например, когда $n = 2$ n_r может быть 1, а $l = 0$, и наоборот. Это означает вырождение.

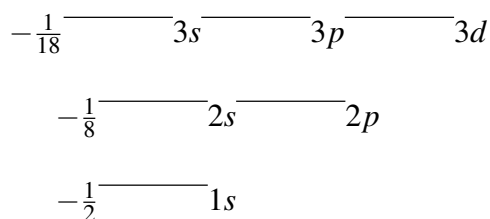
Энергетический спектр

Энергетический спектр электрона в атоме водорода:

$$n=1, n_r = 0, l = 0$$

$$n = 2 \begin{cases} n_r = 0, & l = 1 \\ n_r = 1, & l = 0 \end{cases}$$

$$n = 3 \begin{cases} n_r = 2, & l = 0 \\ n_r = 1, & l = 1 \\ n_r = 0, & l = 2 \end{cases}$$



Значение энергии сходится к нулю, так как $n \rightarrow \infty$.

Теперь волновую функцию атома водорода можно обозначить с помощью трёх квантовых чисел.

$$\Psi_{nlm} = R_{nl} Y_{lm}$$

где m пробегает свой ряд значений в зависимости от заданного l .

$$R_{nl} = r^l \sum_{i=0}^{n_r} a_i r_i e^{-\frac{r}{n}}$$

Нужно посчитать сколько состояний при заданном главном квантовом числе n или какова кратность вырождения.

При заданном числе n , l принимает значения от 0 до $n - 1$. При заданном l магнитное квантовое число пробегает $2l + 1$ значений.

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 1 + 3 + 5 + \dots + (2n - 1) = n^2$$

Получили n^2 , который является кратностью вырождения при заданном главном квантовом числе.

Квантовые скобки Пуассона

По определению коммутатором двух операторов A и B является:

$$[A, B] = AB - BA$$

В квантовой механике, в отличие от классической, коммутаторы далеко не всегда равны нулю. На основании определения запишем свойства коммутаторов:

$$[A, B] = -[B, A]$$

$$[A + B, C] = [A, C] + [B, C]$$

$$[A, BC] = [A, B]C + B[A, C]$$

$$[A, [B, C]] + [B, [C, A]] + [C, [A, B]]$$

Последнее соотношение называется "тождество Якобе". Эти коммутаторы называют "квантовые скобки Пуассона".

Предположим имеется координата q_l и ей соответствует оператор обобщённого импульса $\hat{p}_l = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_l}$.

Нужно вычислить коммутатор $[q_k, p_l] = ih\delta_{kl}$.

$$[q_k, q_l] = [p_k, p_l] = 0$$

Данное тождество называется фундаментальными скобками Пуассона. Правило следования индексов:

$$l_x = yp_z - zp_y$$

$$l_y = zp_x - xp_z$$

$$l_z = xp_y - yp_x$$

Циклическая перестановка трёх индексов x, y, z . Первый всегда переносится на последнее место и так далее.

Квантовая скобка $[l_x, l_y]$ будет разбиваться на большое количество скобок Пуассона.

Слагаемые zp_y и zp_x образуют скобку Пуассона вида $[zp_y, zp_x]$, которая равна нулю.

Лекция 12. Соотношение неопределенности, наблюдаемая и вопросы измерения в квантовой механике

Наиболее вероятное расстояние

Наиболее вероятное расстояние - это там, где вероятность больше всего. В одномерном случае вероятность:

$$|\psi|^2 dx$$

В трёхмерном случае:

$$|\psi|^2 dx dy dz$$

В случае, когда используются сферические координаты, чтобы учесть симметрию задачи, вероятность имеет вид:

$$|\psi|^2 \sin\vartheta d\vartheta d\phi r^2 dr$$

Основное состояние атома водорода по определению - состояние с наименьшей энергией. Наименьшая энергия, когда $n = 1$. Структура волновой функции:

$$r^l \left(\sum_{i=0}^{n_r} a_i r^i \right) e^{-\frac{r}{n}} Y_{lm}$$

Если $n = 1$, по формуле, которая связывает все квантовые числа $n = n_r + l + 1$, $l = 0$, $n_r = 0$, а lm - какая-то константа. Тогда формула для основного состояния будет:

$$\psi e^{-r}$$

Состояния сферически симметричны, о углов не зависит. В отличии от прямоугольных координат, в которых есть r^2 , вероятность будет определяться:

$$|e^{-r}|^2 r^2 dr$$

Получилась вероятность в сферическом слое, толщина слоя dr везде будет одинакова. А множитель r^2 всегда будет увеличивать сферический слой, чем дальше от центра, тем этот слой будет объёмней.

Если рассмотреть плоский случай (Рис. 12.1).

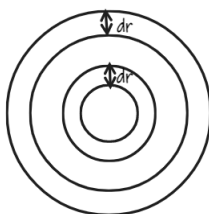


Рис. 12.1. Сферический слой

В данном случае, будет всё аналогично плоскому случаю, только в пространстве. Так как состояние сферически симметрично, можно проинтегрировать по углам, при этом появится какая-то константа. И вероятность будет:

$$a |e^{-r}|^2 r^2 e^{-2r} r^2 (10)$$

При приравнении функции (10) к нулю, получаются два корня, один из которых $r = 0$, он нефизичный, так как он показывает, что электрон слипся с протоном. А второй корень даёт r равную одной атомной единицы длины, что является наиболее вероятным расстоянием.

Соотношение неопределённости Гейзенберга

Надо чётко разделять принцип неопределённости Гейзенберга и соотношение неопределённости Гейзенберга. Принцип неопределённости Гейзенберга - это мировоззренческий или философский принцип у которого отрицательное содержание. Этот принцип говорит о том, что квантовые частицы не могут двигаться по траекториям. А соотношение неопределённости - это более детальная тема. Безусловно, они связаны друг с другом.

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{2}$$

Если существует такое ограничение, то это не точное положение, а какое-то неопределённое как по координате, так и по импульсу. Если верно соотношение, то нельзя говорить о траектории, потому что в траектории в каждый момент времени должны быть точно известны значения координаты и скорости или импульса.

Заметим, если ввести в рассмотрение понятия оператора координаты и оператора импульса, то соответствующий коммутатор:

$$[x, p] = ih$$

где x и p - это операторы. Это соотношение неопределённости это математическое следствие коммутатора.

Рассмотрим более общую задачу: физической величине F соответствует эрмитов оператор A , а физической величине G соответствует эрмитов оператор \hat{B} , причём коммутатор этих операторов равен ih .

$$F \rightarrow A$$

$$G \rightarrow \hat{B}$$

$$[A, B] = ih$$

Рассмотрим дисперсию соответствующих физических величин.

$$\Delta F = \sqrt{F^2 - \bar{F}^2}$$

$$\Delta G = \sqrt{G^2 - \bar{G}^2}$$

Рассмотрим, что будет, если $\Delta F \Delta G$.

Произведём вспомогательные операции. Если какая-то из этих величин распределена, возьмём, что она распределена непрерывно (Рис. 12.2).

По оси x откладывается значение величины F или G , а по оси y откладывается соответствующая вероятность. Значит на оси x есть величина \bar{F} . Дисперсия говорит

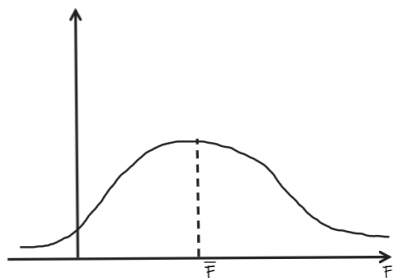


Рис. 12.2. Зависимость значения от вероятности

о том, на сколько от величины \bar{F} отклоняются другие значения. Сдвинем величину F так, чтобы среднее значение было в нуле. Тогда:

$$\bar{F} = 0, \Delta f = \Delta F$$

$$\bar{G} = 0, \Delta g = \Delta G$$

$$a = A - \bar{F}$$

$$b = B - \bar{G}$$

$$[a, b] = ih$$

Поскольку дисперсии одинаковы, вычислим:

$$(\Delta f)^2 (\Delta g)^2 = \overline{f^2 g^2}$$

где квадраты средних значений равны нулю. Переходим к записи через соответствующие эрмитовы операторы.

$$(\Delta f)^2 (\Delta g)^2 = \overline{f^2 g^2} = (\psi, a^2 \psi) (\psi, b^2 \psi) = (a\psi, a\psi) (b\psi, b\psi)$$

Воспользуемся неравенством Шварца:

$$|(u, v)|^2 \leq (u, u) (v, v)$$

Пусть $u = a\psi$, а $v = b\psi$, тогда:

$$(\Delta f)^2 (\Delta g)^2 \geq |(a\psi, b\psi)|^2 = |(\psi, ab\psi)|^2$$

Сомножители - это эрмитовы операторы, а произведение операторов не будет эрмитовым.

$$ab = \frac{1}{2}(ab + ba) + \frac{1}{2}(ab - ba) = \frac{1}{2}c + \frac{1}{2}ih$$

Оператор c по построению эрмитов оператор:

$$c = c^+$$

$$(\psi, ab\psi) = \frac{1}{2}(\psi, c\psi) + i\frac{h}{2}$$

Слагаемое $\frac{1}{2}(\psi, c\psi)$ является вещественным числом в силу того, что оператора c эрмитов оператор. Следовательно комплексное число $(\psi, ab\psi)$ записано, как его реальная часть плюс мнимая. Поэтому:

$$|(\psi, ab\psi)|^2 = \text{Re}^2\{\} + \frac{h^2}{4}$$
$$(\Delta f)^2 (\Delta g)^2 \geq \frac{h^2}{4}$$

Действительно произведение неопределённостей:

$$(\Delta F)(\Delta G) \geq \frac{h}{2}$$

Коммутатор из эрмитовых операторов

Есть два эрмитовых оператора A и B , составим коммутатор:

$$[A, B]$$

Проверим коммутатор на эрмитовость:

$$[A, B]^+ = (AB - BA)^+ = BA - AB = -(AB - BA)$$

Оператор удовлетворяет антикоммутиативному свойству:

$$[A, B]^+ = -[A, B] \quad (12)$$

Значит, если два эрмитовых оператора не коммутируют между собой, то они удовлетворяют свойству коммутативности.

Рассмотрим эрмитов оператор C умноженный на мнимую единицу i :

$$(iC)^+ = -iC \quad (13)$$

Тождество (13) то же самое, что и (12), так как коммутатор двух эрмитовых операторов антикоммутирует, как и оператор iC . Это означает, что коммутатор $[A, B]$ можно записать:

$$[A, B] = iC$$

В итоге получилось:

$$(\Delta F)(\Delta G) \geq \frac{\hbar}{2}$$

В данном случае два оператора, коммутатор которых есть частный случай $[A, B] = iC$.

Если рассматривать более общий случай, где $F \rightarrow A$ и $G \rightarrow B$, то получилось:

$$\Delta F \Delta G \geq \frac{1}{2} (\psi, C \psi)$$

Без доказательства, так как оно аналогично доказательству для частного случая.

Произведение неопределённостей или произведение дисперсии ограничено снизу, но не может быть как угодно малым.

Рассмотрим такое состояние квантовой системы или такую волновую функцию ψ , которая является собственной для оператора A .

$$A\psi = \lambda\psi$$

В этом случае дисперсия соответствующая физической величине равняется нулю ($\Delta F = 0$).

Но если $\Delta F = 0$, то соотношение неопределённостей $\Delta F \Delta G \geq \frac{1}{2} (\psi, C \psi)$ нарушается. Только если исключить тот случай, когда другая дисперсия в этом состоянии будут расти неограниченно.

Позже будет рассмотрено, что есть такие состояния, для которых $\Delta F = 0$, но при этом $\Delta G = 0$ остаётся конечной. Но тогда возникает противоречие, произведение дисперсий не должно быть как угодно маленьким, а в этом случае оно будет как угодно маленьким.

При условии, что состояние описывается волновой функцией, собственной для одного из двух операторов, вычислим среднее значение:

$$(\psi, C \psi) = i(\psi, [AB] \psi)$$

Забудем про i , потому что нужно показать, что среднее значение $(\psi, C \psi)$ или $i(\psi, [AB] \psi)$ должно обратиться в ноль.

$$(\psi, AB \psi) - (\psi, BA \psi) = (A \psi, B \psi) - (B \psi, A \psi) = \lambda (\psi, B \psi) - \lambda (B \psi, \psi) = \lambda (\psi, B \psi) - \lambda (\psi, B \psi) = 0$$

Если состояние описывается волновой функцией, собственной для одного из операторов, то с точки зрения принципа соотношения неопределённостей ничего страшного не происходит, потому что в этом случае в правой части неравенства $\Delta F \Delta G \geq \frac{1}{2} (\psi, C \psi)$ стоит среднее значение C или коммутатора этих операторов, а оно в данном случае обратится в ноль.

Понятие наблюдаемой

Наблюдаемой называется эрмитов оператор, соответствующий какой-либо физической величине. Кроме операторов, которые соответствуют физической величине, могут быть и другие операторы, но только эрмитов оператор, соответствующий физической величине, называется наблюдаемой.

Физических величин не так много, потому что не так много соответствующих динамических переменных, координаты, импульсы, сопряжённые с ними и разумные функции от них.

Первое утверждение, которое не доказывается, состоит в следующем: система собственных функций наблюдаемой, является полной, то есть образует базис. В квантовой механике доказательство общего, что какая бы не была физическая величина, эрмитов оператор обладает полной системой собственных функций, не доказывается. Но доказывается в различных частных случаях, которые перечисляют все физические величины.

Второе утверждение, которое называется "теорема о коммутирующих наблюдаемых". Доказательство:

Имеются физические величины, которым соответствуют эрмитовы операторы, которые являются наблюдаемыми A и B , причём A и B образуют нулевой коммутатор, они коммутируют между собой.

$$[A, B] = 0$$

В этом случае они обладают общей системой собственных функций.

$$A\psi_n = \lambda_n\psi_n \quad (14)$$

Рассматриваем только чисто дискретный спектр. В общем случае, когда имеется непрерывная часть, доказательство будет примерно таким же.

Прямое утверждение заключается в том, что функции (14) являются собственными и для наблюдаемой B .

Подействуем на соотношение оператором B .

$$BA\psi_n = \lambda_n B\psi_n$$

В силу коммутации в левой части можно переставлять местами сомножители.

$$A(B\psi_n) = \lambda_n (B\psi_n)$$

Функция $B\psi_n$, полученная в результате действия оператора (наблюдаемой) B на собственную функцию оператора A , также является собственной.

$$B\psi_n \sim \psi_n$$

Выберем коэффициент пропорциональности, который будет собственным значением наблюдаемой B :

$$B\psi_n = \mu_n \psi_n$$

Доказано прямое утверждение, что если наблюдаемые коммутируют, то они обладают общей системой собственных функций.

Обратное утверждение: если две наблюдаемые обладают общей системой собственных функций, то они коммутируют. Доказательство:

$$A\psi_n = \lambda_n \psi_n$$

$$B\psi_n = \mu_n \psi_n$$

На первое соотношение подействуем оператором B :

$$BA\psi_n = \lambda_n B\psi_n = \lambda_n \mu_n \psi_n \quad (16)$$

Такую же операцию производим и со вторым соотношением, то есть слева подействуем оператором A :

$$AB\psi_n = \mu_n A\psi_n = \mu_n \lambda_n \psi_n \quad (15)$$

Из соотношения (15) вычитаем соотношение (16):

$$[A, B] \psi_n = 0$$

Если коммутатор равен нулю, то на какую бы функцию он не подействовал, даёт всегда ноль.

$$[A, B] \psi = 0$$

Также получается и с произвольными функциями:

Если произвольную функцию ψ разложить по полному базису, а по утверждению, что собственные функции наблюдаемых образуют полный базис, то:

$$\sum c_n \psi_n$$

Если коммутатор действует на эту функцию, то это означает, что он под знаком суммы действует на каждую из собственных функций и каждое слагаемое будет обращаться в ноль, следовательно $[A, B] \psi = 0$ справедливо.

Вопросы измерения в квантовой механике

Вопрос измерения не возникает в классической механике, является там само собой разумеющимся.

Утверждения по поводу измерений в классической механике:

1) Повторяемость. Если при одинаковых начальных условиях меряется что-то в классической механике, то проводя точности такой же опыт, то есть при этих же начальных условиях, получается точности такой же результат.

2) Измерение не влияет на состояние движения в классической механике. Можно придумать такой эксперимент, когда измерение будет влиять на состояние движения, но всегда можно сделать так, чтобы измерение не вносило никаких возмущений в состояние движения.

3) Измерение может быть сколь угодно точным. Это утверждение является комбинацией первых двух.

Ни одно из этих утверждений не работает в квантовой механике.

$$\psi(n, t)$$

В какой-то момент времени волновая функция, а следовательно и плотность вероятности имеет вид: (Рис. 12.3)

Если взять следующий, достаточно близкий к t_0 момент времени, волновая функция изменится.

$$\psi(n, t_0 + \Delta t) \approx \psi(x) + \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} \right)_{t_0} \Delta t$$

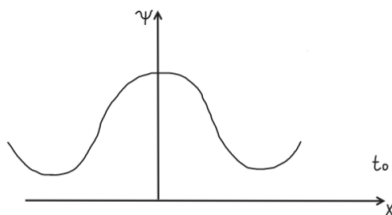


Рис. 12.3. График волновой функции в фиксированный момент t_0

Производная $\frac{\partial \psi}{\partial t}$ в момент времени t_0 - результат действия гамильтониана с точностью до множителя. На её место можно поставить $\frac{1}{i\hbar}(H\psi)_{t_0}$.

Получается, функции в близкие моменты времени должны почти совпадать. Проведём мысленный эксперимент:

Выберем отрезок $[a, b]$, между этими двумя точками расположим множество датчиков, которые в момент времени t_0 или зафиксируют, или не зафиксируют частицу.

Возьмём, что датчики не зафиксировали частицу. Тогда в силу того, что в следующий момент времени датчики также не зафиксируют частицу, получается, что в интервале координаты от a до b волновая функция равна нулю, а вне интервала функция осталась прежней (Рис. 12.4).

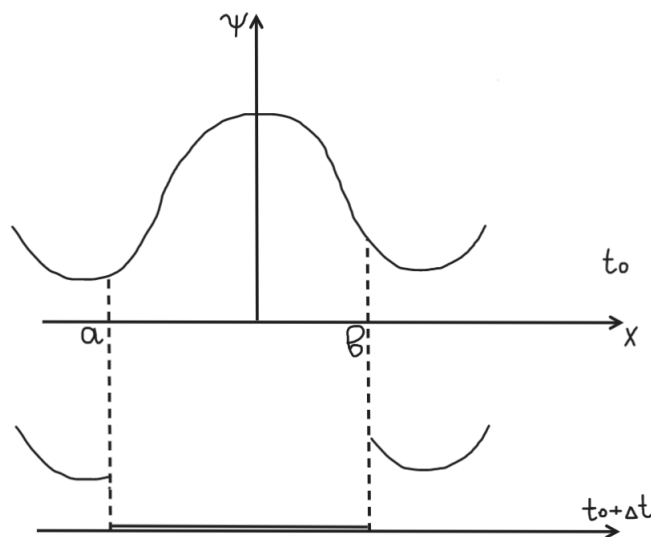


Рис. 12.4. График волновой функции, если датчики не зафиксировали частицу

То есть состояние системы, которая описывается волновой функцией радикально изменилось, с большей вероятностью в близкий следующий момент времени в ин-

тервале координаты от a до b функции не будет. Но это не означает, что частица летит по такой траектории, это значит, что сам процесс измерения нельзя вносить в квантовую механику.

Если бы взяли, что датчики зафиксировали частицу, то в интервале координаты от a до b функция сохранилась (Рис. 12.5).

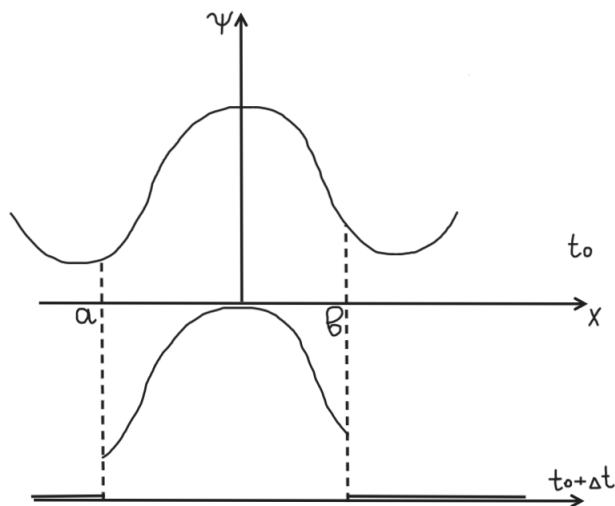


Рис. 12.5. График волновой функции, если датчики зафиксировали частицу

Получаем, что процесс измерения радикально изменяет состояние квантовой системы.

Постулат измерения: Если имеется физическая величина F , с которой проводятся измерения, то постулат измерения говорит, что в процессе измерения получается в качестве величины F одно из собственных значений эрмитова оператора наблюдаемой, которая соответствует этой физической величине $F \rightarrow A$. У оператора может быть много собственных значений, но в результате измерений получается одно, которое при повторных измерениях будет одинаковым. Получается, что процесс измерения всё смешивает в квантовой механике. Чтобы выйти из этой ситуации, нужно рассматривать не одну квантовую систему, а набор тождественных квантовых систем из N штук, где $N \gg 1$.

Лекция 13. Теория возмущений

Вступление

На прошлой лекции была изучена проблема измерения в квантовой механике. В отличие от классической механики и теории поля измерения в квантовой механике носят иной характер, потому что оно влияет на состояние системы. То есть процесс измерения катастрофическим образом изменяет состояние системы.

Согласно уравнению Шредингера, которое является линейным, волновая функция должна изменяться непрерывно, поэтому через малый отрезок времени волновая функция изменяется незначительно, а следовательно вероятность координаты при повторном измерении должна лежать примерно там же, где и в результате первого акта измерений. А получается принципиально другая волновая функция в процессе измерения, следовательно вся теория квантовой механики рухнет. Поэтому говорят, что квантовая механика - это та теория, в которой не нужно смотреть на квантовый объект. Как только посмотрели в том смысле, что попытались что-то измерить, внесли неконтролируемое изменение.

История развития квантовой механики показывает, что сначала люди думали, поскольку квантовые объекты очень маленькие, то нужно лишь совершенствовать эксперимент, для того, чтобы он не вносил значительных изменений. Оказалось, что это не так, что измерения принципиальны.

Выход заключается в том, что повторные измерения нужно делать не с системой, на которой провели первое измерение, а с какой-то другой, тождественной, находящейся в том же состоянии, то есть с той же волновой функцией. Если есть большой ансамбль таких частиц, можно провести необходимое число измерений и сравнить результаты с вычисленными.

Постулат измерения

В постулате измерения предполагается, что состояние системы задано, в силу постулата полноты эту функцию можно разложить по собственным функциям оператора A , которые образуют полную систему базисных функций:

$$\psi = \sum_i C_i U_i$$
$$AU_i = \lambda_i U_i$$

В результате измерений получается одно из собственных значений этой наблюдаемой. Для простоты используется дискретный спектр (Рис. 13.1), хотя на самом

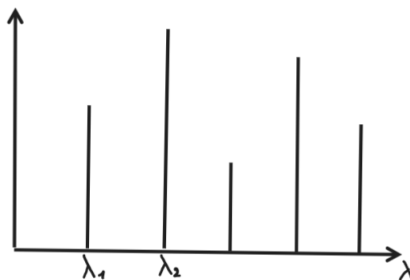


Рис. 13.1. Шкала собственных значений или шкала значений физической величины F

деле эта задача легко обобщается.

Если вычислить среднее значение физической величины с состоянием ψ , то можно определить какое из значений, согласно постулату, можно выявить в процессе эксперимента.

Следуя из предположения, что ψ нормированная волновая функция:

$$\bar{F} = (\psi, A\psi)$$

В скалярное произведение нужно подставить разложение по базисным собственным функциям оператора A , учитывая соотношение $\psi = \sum_i C_i U_i$.

$$\bar{F} = (\psi, A\psi) = \sum_i \lambda_i |C_i|^2$$

Если сравнивать с канонам теории вероятности, согласно которому среднее значение выражается величиной $\sum_i \lambda_i |C_i|^2$, то λ_i - одно из значений, которое может принимать, согласно постулату, физическая величина F , а $|C_i|^2$ - вероятность. Среднее

значение есть число, которое получает случайная величина, с той или иной степенью вероятности.

Согласно постулату, физическая величина F примет с той или иной степенью вероятности одно из своих собственных значений. Волновая функция, которая сначала была распределением по всем собственным значениям, теперь будет однозначно определяться только одним собственным значением.

Волновая функция в процессе одного акта измерения перейдёт:

$$\sum_i C_i U_i \rightarrow C_k U_k$$

где k - номер того значения, которое получится в процессе измерения.

Для того, чтобы воспроизвести все вероятности, нужно иметь целый ансамбль из большого числа тождественных систем и проводить достаточно большое число актов измерений.

Возникновение теории возмущений и ее суть

Терминология теория возмущений или теория Реле-Шредингера, Шредингера, потому что он применил её в квантовой механике, а Реле, потому что разработал теорию ещё до Шредингера и рассматривал собственные колебания струны, закреплённой с двух концов, а потом навешивал на струну маленький груз с исчезающе малой массой. Эта задача не решалась, но в силу малости этой массы Реле построил приближённый метод.

В классической механике тоже возникла теория возмущений. Если решать задачу двух тел, движение Земли вокруг Солнца, то задача точно решается. Но если оказывается, что вокруг Земли вращается ещё одно тело Луна, масса которой много меньше массы Земли, а тем более массы Солнца, то оно существенно картину не меняет, чуть-чуть её возмущает. Следовательно, метод Реле был применён и для задач небесной механики.

Модельная задача, которая позволяет разобраться в сути этого метода, заключается в следующем:

Предположим, нужно решать квадратное уравнение $x^2 - 3,001x + 2 = 0$ без использования формулы корней квадратного уравнения. Если бы не было 001, возмущения, то можно было бы подобрать корни. Поскольку возмущение много меньше единицы, то она не сильно изменит корни квадратного уравнения, которыми являются 1 и 2. Поэтому надо искать корни квадратного уравнения в виде функции.

$$x^2 - (3 + \varepsilon)x + 2 = 0, \varepsilon \ll 1 \quad (15)$$

Предполагаем, что корни квадратного уравнения являются функцией малого параметра ε и можно разложить в степенной ряд по ε .

$$x_0 + \varepsilon x_1 + \varepsilon^2 x_2 + \dots$$

x_0 - корни уравнения, когда $\varepsilon = 0$, то есть 1 или 2. x_1 и x_2 - соответствующие значения производных корней по ε , взятых в точке $\varepsilon = 0$, согласно теории рядов Тейлора.

Теперь нужно подставить бесконечный ряд в уравнение (15) и группировать по степеням ε .

$$(x_0^2 - 3x_0 + 2) + (2x_0x_1 - 3x_1 - x_0) + \varepsilon^2(x_1^2 - 2x_0x_2 - 3x_2 - x_1) + \dots$$

Для того, чтобы бесконечный ряд являлся корнями квадратного уравнения, коэффициент при каждой степени ε должен обращаться в ноль.

$$2x_0x_1 - 3x_1 - x_0 = 0$$

$$x_1 = \frac{x_0}{-3 + 2x_0} \quad (16)$$

Получаем, что можно выписывать корни квадратного уравнения с точностью до ε^1 . С точностью до ε^2 получим формулу для корней: Первый корень:

$$1 + \varepsilon + 2\varepsilon^2 + \dots$$

Второй корень:

$$2 - 2\varepsilon - 2\varepsilon^2 + \dots$$

Если $\varepsilon = 0,001$, то по формулам вычисляются корни с точностью 10^{-6} .

Плюсы этого подхода: во-первых, возмущение достаточно маленькое. Во-вторых, имеется точно решаемая нулевая задача, когда $\varepsilon = 0$, можно определить корни уравнения $x^2 - 3x + 2 = 0$ подбором. В-третьих, последовательность в вычислениях, после решения нулевой задачи можно вычислить поправки первого порядка, после вычисления поправок первого порядка можно вычислить поправки второго порядка и так далее. Таким образом, можно получить ответ с любой точностью.

Стационарная теория возмущений для невырожденных состояний и поправка по энергии

Невырожденные состояния - это, когда одному собственному значению соответствует только одна волновая функция.

$$H\psi = E\psi$$

$$H = H_0 + \lambda H'$$

где $\lambda H'$ - возмущение и λ - параметр малости, которое нужно, чтобы метить порядки малости.

$$H_0 \psi_m^{(0)} = E_m^{(0)} \psi_m^{(0)}$$

(0) говорит о нулевом приближении.

Собственные функции нулевого гамильтониана образуют полный набор и они ортонормированные.

$$\left(\psi_m^{(0)}, \psi_n^{(0)} \right) = \delta_{mn}$$

Индекс $k = m$ означает невырожденное состояние.

Предположим, что и собственное значение k состояния, и соответствующая волновая функция являются функциями параметра малости λ , поэтому можно разложить в ряд Тейлора.

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

Верхние индекс означают поправки соответствующего порядка.

Волновую функцию ψ_k можно представить по базису невозмущённых функций.

$$\psi_k = \psi_k^{(0)} + \sum_{m \neq k} C_{mk} \psi_m^{(0)}$$

Сравнивая разложения волновых функций, можно заметить, что поправки 1, 2 и так далее порядков находятся в сумме $\sum_{m \neq k} C_{mk} \psi_m^{(0)}$. Поскольку первое первое слагаемое ортогонально каждому слагаемому из суммы, то получается:

$$\left(\psi_k^{(0)}, \psi_k^{(i)} \right) = 0, i = 1, 2, \dots$$

Аналогично квадратному уравнению:

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

$$\left(H_0 - E_k^{(0)} \right) \psi_k^{(0)} = 0 \quad (17) \text{ - невозмущённое уравнение Шредингера.}$$

Коэффициент при λ^0 равняется нулю.

Коэффициент при λ^1 :

$$\left(H_0 - E_k^{(0)} \right) \psi_k^{(1)} + \left(H' - E_k^{(1)} \right) \psi_k^{(0)} = 0 \quad (18)$$

Коэффициент при λ^2 :

$$\left(H_0 - E_k^{(0)} \right) \psi_k^{(2)} + \left(H' - E_k^{(1)} \right) \psi_k^{(1)} - E_k^{(2)} \psi_k^{(0)} = 0$$

Коэффициент при λ^n :

$$\left(H_0 - E_k^{(0)}\right) \psi_k^{(n)} + \left(H' - E_k^{(1)}\right) \psi_k^{(n-1)} - E_k^{(2)} \psi_k^{(n-2)} - E_k^{(3)} \psi_k^{(n-3)} - \dots - E_k^{(n)} \psi_k^{(0)} = 0 \quad (19)$$

Если малость возмущения $\lambda H'$, имеется точно решаемая задача, уравнение Шредингера, для катого состояния в нулевом приближении. Поэтому идёт процесс последовательного вычисления порядка. Если решить (17), то (18) даёт поправку по энергии первого порядка и поправку волновой функции первого порядка. Если решить (18), то можно найти поправку волновой функции второго порядка и поправку энергии второго порядка.

В реально жизни ограничиваются поправка по энергии второго порядка и поправками волновой функции первого порядка.

Возьмём произвольное уравнение (19) - это равенство нулю всего того, что стоит перед λ^n . Слева умножаем на $\psi_k^{(0)}$ и дифференцируем, учитывая поправку $(\psi_k^{(0)}, \psi_k^{(i)}) = 0, i = 1, 2, \dots$

$$\left(\psi_k^{(0)}, H' \psi_k^{(n-1)}\right) - E_k^{(1)} \left(\psi_k^{(0)}, \psi_k^{(n-1)}\right)$$

Осталось два ненулевых члена:

$$E_k^{(n)} = \left(\psi_k^{(0)}, H' \psi_k^{(n-1)}\right)$$

H' - малое возмущение. Получилась поправка по энергии первого порядка, потому что она будет выражаться как матрица элемент возмущения на нулевых функциях. Для того, чтобы вычислить поправку по энергии второго порядка, надо знать поправку по энергии первого порядка.

$E_k^{(n)} = \left(\psi_k^{(0)}, H' \psi_k^{(n-1)}\right)$ - вспомогательное утверждение, которое помогает выделить поправку первого порядка к энергии, как матричный элемент возмущения на нулевых функциях, невозмущённых.

Поправка волновой функции и условие сходимости

Чтобы получить поправку волновой функции первого порядка, уравнение (18) умножается слева на $\psi_{m \neq k}^{(0)}$

$$\left(\psi_m^{(0)}, (H_0 - E_k^{(0)}) \psi_k^{(1)}\right) + \left(\psi_m^{(0)}, (H' - E_k^{(1)}) \psi_k^{(0)}\right) = 0$$

Получилась сумма двух интегралов.

$$\left(E_m^{(0)} - E_k^{(0)}\right) \left(\psi_m^{(0)}, \psi_k^{(1)}\right) + H'_{mk} = 0$$

где $H'_{mk} = \left(\psi_m^{(0)}, H' \psi_k^{(0)}\right)$

Неизвестную функцию $\psi_k^{(1)}$ представляем в виде ряда по ортогональному базису.

$$\psi_k^{(1)} = \sum_{m \neq k} C_{mk} \psi_m^{(0)}$$

Коэффициенты разложения:

$$C_{mk} = \left(\psi_m^{(0)}, \psi_k^{(1)}\right) = -\frac{H'_{mk}}{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

$$\psi_k^{(1)} = -\sum_{m \neq k} \frac{H'_{mk}}{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_m^{(0)}$$

Получили поправку первого порядка к волновой функции в виде разложения по базисным функциям нулевого порядка с соответствующими коэффициентами.

Отсюда можно понять:

1) Теория возмущений излагалась для невырожденного состояния, потому что если бы было вырожденное состояние, то одна из разностей $E_m^{(0)} - E_k^{(0)}$ обращалась бы в ноль, и ряд бы не имел право на существование.

2) Для того, чтобы ряд имел физически-осмысленный вид, он должен очень быстро сходиться, то есть коэффициенты разложения должны уменьшаться.

Следовательно условие сходимости:

$$\mu'_{mk} \ll E_m^{(0)} - E_k^{(0)}$$

Поправка по энергии второго порядка:

$$E_k^{(2)} = \left(\psi_k^{(0)}, H' \psi_k^{(1)} \right)$$
$$E_k^{(2)} = \left(\psi_k^{(0)}, H' \sum_{m \neq k} \frac{H'_{mk}}{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_m^{(0)} \right) = - \sum_{m \neq k} \frac{|H_{mk}|^2}{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

Если k - основное состояние с наименьшей энергией, то все энергии $E_m^{(0)}$ по модулю будут больше $E_k^{(0)}$. Поправка второго порядка к энергии основного состояния всегда отрицательна.

Нужно рассматривать отдельный случай, когда $E_m^{(0)} - E_k^{(0)}$ не ноль, но маленькая величина, это будет говорить о том, что в бесконечной сумме может нарушаться иерархия членов малости, каждый последующий должен быть много меньше предыдущего.

Разность энергий невозмущенных функций $E_m^{(0)} - E_k^{(0)}$ должна быть много больше квадрата матричного элемента возмущения $|H_{mk}|^2$.

Лекция 14. Теория возмущений для вырожденного случая

Поправка по энергии атома гелия

В прошлой лекции был рассмотрен приближенный метод решения стационарного уравнения Шредингера и была рассмотрена ситуация, когда состояние невырожденное. То есть энергия этого состояния, а значит волновая функция только одна для этого состояния.

В этом случае поправка по энергии первого порядка равняется:

$$E_k^{(1)} = \left(\psi_k^{(0)}, H' \psi_k^{(0)} \right)$$
$$H = H_0 + \lambda H'$$

Невозмущенное состояние:

$$H_0 \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \psi_k^{(0)}$$

Пример: вычислить поправку по энергии первого порядка для основного состояния атома гелия.

Если бы в гелии не было второго электрона, то он был бы атомом водорода. То есть гелию мешает быть атомом водорода кулоновское взаимодействие между двумя электронами.

Полный гамильтониан для атома гелия:

$$H = h_1 + h_2 + \frac{1}{r_{12}}$$

$h_1 + h_2 = H_0$ - нулевой гамильтониан. $\frac{1}{r_{12}}$ - возмущение.

Для $h_1 + h_2 = H_0$ можно написать решение нулевой задачи для основного состояния с учётом того, что h_1 и h_2 одинаковые, только первый зависит от координат одного электрона, а второй - от координат второго электрона.

Для атома водорода волновая функция:

$$r^l \left(\sum_{i=0}^{n_r} a_i r^i \right) e^{-\sqrt{-2E_n}r} Y_{ln}$$

Y_{ln} - сферическая гармоника, зависящая от углов.

$$E_n = \frac{m^2 z^2 e^4}{h^2} \left(-\frac{1}{2n^2} \right)$$

В атомной системе единиц:

$$E_n = -\frac{z^2}{2n^2}$$

В основном состоянии $l = 0$, тогда в полиноме остается только нулевой член, то есть константа, и e^{-zr} . То есть волновая функция не содержит гармоники Y_{ln} .

Получается, что волновая функция водорода имеет вид e^{-zr} .

$$H_0 = h_1 + h_2$$

$$H_0 \psi = E \psi$$

Для решения задачи на собственные значения используется метод разделения переменных, потому что H_0 делится на два слагаемых. В этом случае:

$$\psi = \psi(1) \psi(2)$$

Согласно методу разделения переменных, можно решать две задачи:

$$h_1 \psi(1) = E_1 \psi(1)$$

$$h_2 \psi(2) = E_2 \psi(2)$$

E - значение невозмущенного состояния гелия, есть сумма $E_1 + E_2$.

$e^{-z(r_1+r_2)} = \psi^{(0)}$ - волновая функция основного состояния невозмущенного атома гелия.

$$E = -\frac{z^2}{2} - \frac{z^2}{2} = -z^2$$

Для атома гелия $z = 2$, тогда $E = -4a.e.$ - энергия невозмущенного состояния атома гелия.

$$\left(\psi^{(0)}, \frac{1}{r_{12}} \psi^{(0)} \right) = \frac{5}{8}z = \frac{5}{4}a.e.$$

Первый порядок по теории возмущений для энергии основного состояния атома гелия:

$$E_0 = -4 + \frac{5}{4} = -2,75a.e.$$

Для вычисления поправки второго порядка для волновой функции, надо сначала вычислить поправку первого порядка.

По формуле поправки второго порядка по энергии можно установить, что для основного состояния она всегда отрицательная.

Высокоточные квантовохимические вычисления появились через два-три года после квантовой механики. Когда убедились, что квантовая механика - единственное, что может быть применено для задач с квантовыми числами, сразу стали пробовать методы квантовой механики на простейших частицах. Атом гелия - простейшая система, для которой уравнение Шредингера не решается точно. Поэтому её решали с помощью вычислительных машин.

Значение, которое они получили $-2,903724\dots$. Если сравнивать это значение с $E_0 = -2,75$, то получится небольшой процент ошибки, но:

Электромагнитный спектр возникает тогда, когда осуществляется переход электрона вниз. В спектре получается линия с определённой длиной волны. Если брать $E_0 = -2,75$ вместо $-2,903724\dots$, то длина волны может уйти в другую область. То есть, если она была в красной области, то может уйти в ультрафиолетовую область. С этой точки зрения результат $E_0 = -2,75$ не важен.

Решение задачи для вырожденного случая

Задача в рамках теории возмущений, но противоположна предыдущей.

Есть $H = H_0 + \lambda H'$, надо найти катое состояние. Но в отличие от невырожденного случая задача усложняется тем, что вместо волновой функции $\psi_k^{(0)}$ появляются две функции, которые соответствуют одному и тому же собственному значению.

$$\psi_k^{(0)} = \{\varphi_1, \varphi_2\} \quad (20)$$

Вместо $\psi_k^{(0)}$ можно брать φ_1 или φ_2 , это означает:

$$H_0 \varphi_i = E_k^{(0)} \varphi_i$$

где $i = 1, 2$

Если имеется вырождение, то любая комбинация вырожденных волновых функций тоже является собственной функцией гамильтониана с этим же собственным значением. Поэтому вместо функции (20) можно брать комбинацию:

$$C_1 \varphi_1 + C_2 \varphi_2 \quad (21)$$

Такая комбинация тоже является собственной функцией гамильтониана H_0 и отвечает тому же самому собственному значению.

При этом, используя метод ортогонализации Шмидта, можно добиться того, что каждая из вырожденных функций (21) будет нормирована на единицу, а между собой они будут ортогональны.

$$(\varphi_1, \varphi_2) = 0$$

При этом условии нужно решить задачу для возмущенного гамильтониана.

Искомое значение энергии катого состояния в виде ряда по λ :

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

Для волновой функции:

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

$\psi_k^{(0)}$ - одна из функций (20) или их линейная комбинация (21).

Разложения подставляются в стационарное уравнение Шредингера.

$$(H - E_k) \psi_k = 0$$

$$\left(H_0 - E_k^{(0)} + \lambda H' - \lambda E_k^{(1)} + \dots \right) \left(\psi_k^{(0)} + \lambda \psi_k^{(1)} + \dots \right) = 0 \quad (22)$$

Аналогично невырожденному случаю, но здесь нужно остановиться, потому что в дальнейшем в формуле энергии для поправки первого порядка к волновой функции в знаменателе появится ноль, потому что две разные функции соответствуют одному и тому же собственному значению для нулевой задачи, и следовательно на первом шаге вся теория возмущений развалится.

Поэтому соотношение (22) дифференцируем по λ . После этого λ приравнивается к нулю. Это плохой подход с точки зрения математики, потому что не известно, что такое дифференцирование оператора по параметру, который может и не содержаться.

Дифференцируем $\left(H_0 - E_k^{(0)} + \lambda H' - \lambda E_k^{(1)} + \dots \right)$, кладём $\lambda = 0$ и умножаем на $\left(\psi_k^{(0)} + \lambda \psi_k^{(1)} + \dots \right)$, кладём $\lambda = 0$ и плюс наоборот.

$$\left(H' - E_k^{(1)} \right) \psi_k^{(0)} + \left(H_0 - E_k^{(0)} \right) \psi_k^{(1)} = 0$$

Полученное значение слева умножается на функцию φ_i , где $i = 1, 2$ и берётся интеграл.

$$\left(\varphi_i, \left(H' - E_k^{(1)} \right) \psi_k^{(0)} \right) + \left(\varphi_i, \left(H_0 - E_k^{(0)} \right) \psi_k^{(1)} \right) = 0$$

Второе слагаемое разбивается на два интеграла.

$$\left(\varphi_i, H_0 \psi_k^{(1)} \right) = E_k^{(0)} \left(\varphi_i, \psi_k^{(1)} \right) \quad (23)$$

Можно утверждать, что (23) не ноль, потому что поправки 1,2 и так далее находятся в подпространстве, которое ортогонально $\psi_k^{(0)}$.

Второй интеграл получается таким же, $E_k^{(0)}$ выносится за знак интеграла и остаётся интеграл $(\varphi_i, \psi_k^{(1)})$, который с минусом. Следовательно второе слагаемое

$$(\varphi_i, (H_0 - E_k^{(0)}) \psi_k^{(1)}) = 0$$

Поэтому остаётся только первое слагаемое.

Первое слагаемое записывается два раза при $i = 1, 2$:

$$\left\{ (\varphi_1, (H' - E_k^{(1)}) C_1 \varphi_1 + C_2 \varphi_2) = 0 \right. \\ \left. (\varphi_2, (H' - E_k^{(1)}) C_1 \varphi_1 + C_2 \varphi_2) = 0 \right.$$

Получились два соотношения относительно двух неизвестных постоянных C_1 и C_2 .

$$\left\{ (\varphi_1, H' \varphi_1) C_1 + (\varphi_1, H' \varphi_2) C_2 = E_k^{(1)} C_1 (\varphi_2, H' \varphi_1) C_1 + (\varphi_2, H' \varphi_2) C_2 = E_k^{(1)} C_2 \right.$$

Система линейных уравнений относительно неизвестных C_1 и C_2 .

Введём вектор: $\vec{C} = [C_1 C_2]$ и матрицу: $\mathbb{H}' = \begin{vmatrix} H'_{11} & H'_{12} H'_{21} & H'_{22} \end{vmatrix}$

Записываем задачу в матричном виде.

$$\mathbb{H}' \vec{C} = \lambda \vec{C}$$

λ - собственное значение матрицы возмущения, $\lambda = E_k^{(1)}$.

Рассмотрим частный случай, в котором кратность вырождения равняется двум.

При рассмотрении кратности вырождения, равной трём, действия бы были такими же, только вместо двух уравнений было бы три, размерность увеличилась бы на единицу.

Если брать произвольную кратность вырождения, равную p , то вектор \vec{C} был бы p -мерный вектор, матрица возмущения была бы квадратной матрицей $p \times p$. То есть была бы та же самая задача на собственные значения для матрицы возмущения только большей размерности.

Найти собственные значения матрицы возмущения - это: 1) Найти поправки по энергии первого порядка. 2) Найти правильное соотношение между коэффициентами C , потому что это будут собственный вектора матрицы, и эти правильные коэффициенты дадут правильную функцию (21), в которой будут не произвольные C_1 и C_2 , а те C_1 и C_2 , которые составляют собственный вектор матрицы. С ними можно будет вычислить поправки к волновой функции первого порядка.

Линейный эффект Штарка

Пример к вырожденной теории возмущений имеет самостоятельные физические значения и носит название эффект Штарка. Эффект Штарка - это, когда система зарядов помещается во внешнее электрическое поле.

Когда система зарядов находится во внешнем поле в первом приближении энергия взаимодействия в атомно-молекулярной системе:

$$H' = (\vec{d}, \vec{\epsilon})$$

\vec{d} - дипольный момент. $\vec{\epsilon}$ - напряжённость электрического поля.

Берётся достаточно слабое, постоянной, не зависит от времени, и однородное, одно и тоже в каждой точке пространства, электрическое поле, поэтому ось z выбирается по направлению поля.

$$\vec{\epsilon} = \{0, 0, \epsilon\}$$

В качестве системы берётся атом водорода. Поскольку протон неподвижен, то он не фигурирует. Участвует только один электрон. В этом случае дипольный момент:

$$\vec{d} = e\vec{r}$$

$$H' = \epsilon z$$

Возмущение - оператор, зависящий от координат, то есть возмущение - это z , а ϵ можно считать параметром малости, поскольку поле слабое.

В отличие от ситуации, когда λ - формальный параметр, ϵ имеет физический смысл - величина напряженности небольшого поля.

Под действием возмущения:

$$H = H_0 + \varepsilon z$$

Нужно найти собственные функции, собственные значения выбранного состояния $n = 2$, кратность вырождения равна четырём.

Волновая Функция на языке нижних индексов для состояния $n = 2$ есть произведение радиальной функции на сферическую гармонику.

$$R_{2l}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

Состояние $2s$: $R_{20}Y_{00}$. Состояние $2p$: $R_{21}Y_{1m}$, где $m = -1, 0, 1$.

Получаются четыре функции φ_1 , φ_2 , φ_3 и φ_4 .

Для радиальной волновой функции:

$$R_{nl} = r^l \sum_{i=0}^{n_r} a_i r^i e^{-\frac{r}{a}}$$

$$R_{20} = (a_0 + a_1 r) e^{-\frac{r}{2}}$$

Радиальная функция для всех $R_{21}Y_{1m}$, где $m = -1, 0, 1$, будет одинакова.

$$R_{21}Y_{11} = r e^{-\frac{r}{2}} \sin\vartheta e^{i\varphi} \quad (24)$$

$$R_{21}Y_{10} = r e^{-\frac{r}{2}} \cos\vartheta$$

$$R_{21}Y_{1,-1} = r e^{-\frac{r}{2}} \sin\vartheta e^{-i\varphi} \quad (25)$$

Четыре вырожденные функции, которые отвечают одной и той же энергии с главным квантовым числом $n = 2$.

Получив матрицу четыре на четыре с возмущением z и решив задачу на собственные значения, можно получить поправку по энергии первого порядка и узнать, как сдвинется вырожденный уровень.

Можно брать любые линейные комбинации с четырьмя вырожденными функциями.

$$\psi_0 = C_1 \psi_{2s} + C_2 \psi_{2p_x} + C_3 \psi_{2p_y} + C_4 \psi_{2p_z}$$

Возьмём (24) и (25), которые отличаются только показателем в мнимой экспоненте.

$$e^{i\varphi} + e^{-i\varphi} \sim \cos\varphi$$

$$e^{i\varphi} - e^{-i\varphi} \sim \sin\varphi$$

Вместо функций (24) и (25) возникла пара функций, которые отличаются множителем или $\cos\varphi$, или $\sin\varphi$.

$$r \sin\vartheta \cos\varphi \rightarrow \psi_{2p_x}$$

$$r \sin\vartheta \sin\varphi \rightarrow \psi_{2p_y}$$

Получились формулы, которые связывают декартовы и сферические координаты.

$$\left\{ \psi_{2s} \psi_{2p_x} \psi_{2p_y} \psi_{2p_z} \right\}$$

Получились четыре волновые функции. ψ_{2s} не зависит от углов и от декартовых координат, она сферически симметрична, потому что фигурирует только радиальная переменная r . ψ_{2p_x} пропорциональна x , ψ_{2p_y} - y , ψ_{2p_z} - z .

Новый набор вырожденных волновых функций, с помощью которых можно написать матрицу возмущения.

Первый диагональный элемент матрицы это тройной интеграл:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dz z = 0$$

Второй элемент матрицы:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx x \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dz z = 0$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & a & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = V$$

Нужно решать задачу:

$$V\vec{C} = \lambda\vec{C}$$

Характеристическое уравнение, сокращенная запись системы линейных уравнений, в данном случае характеристический многочлен - это, когда определитель матрицы линейных уравнений приравнивается к нулю.

$$\det(V - \lambda 1) = 0$$

Получается характеристическое уравнение четвертого порядка:

$$\lambda^2 (\lambda^2 - a^2) = 0$$

Из которых получаются корни: два нулевых и два ненулевых $\pm a$.

Это означает, когда $V = 0$, четыре невозмущенных уровня энергии, когда $V \neq 0$, сдвинулась на величину поправки первого порядка энергия основного состояния.

Лекция 15. Вариационный метод

Назначение вариационного метода

Необходимо решить следующее уравнение:

$$H\Psi = E\Psi \rightarrow E = (\Psi, H\Psi)$$

$$H = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{l^2}{2r} - \frac{1}{r}$$

$$\Psi = Ce^{-\alpha r} \quad \alpha > 0$$

$$\int_0^{\infty} e^{-x} x^n dx = \Gamma(n+1) = n!$$

$$\frac{(\Psi, H\Psi)}{(\Psi, \Psi)}$$

Вариационный принцип

Рассматривается вариационный принцип:

$$(\Psi, H\Psi) = \frac{1}{2} \alpha^2 - \alpha$$

$$H\Psi_n = E_n\Psi_n$$

$$\Psi = \sum_n c_n \Psi_n$$

$$(\Psi, \Psi) = \sum_n |c_n|^2 = 1$$

$$(\Psi, H\Psi) = \sum_n |c_n|^2 E_n$$

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots$$

$$E_0 \sum_n |c_n|^2$$

Вариационная теорема

Необходимо избрать наилучшую волновую функцию. Составляется следующее выражение:

$$\frac{(\Psi, H\Psi)}{(\Psi, \Psi)} = \varepsilon(\Psi)$$
$$\varepsilon \cdot (\Psi, \Psi) = (\Psi, H\Psi)$$

$$\delta\varepsilon(\Psi, \Psi) + \varepsilon\delta(\Psi, \Psi) = \delta(\Psi, H\Psi)$$

$$\delta\varepsilon = 0 \rightarrow \varepsilon = \varepsilon_{min} = E$$

$$E(\delta\Psi, \Psi) + E(\Psi, \Delta\Psi) = (\delta\Psi, H\Psi) + (\Psi, H\delta\Psi)$$

$$(\delta\Psi, (H - E)\Psi) + (\Psi, (H - E)\Delta\Psi) = 0$$

В силу произвольности происходит следующая замена:

$$\delta\Psi \rightarrow i\delta\Psi$$

Тогда, записывается новое выражение:

$$\begin{cases} -i(\delta\Psi, (H - E)\Psi) + i(\Psi, (H - E)\delta\Psi) = 0 \\ (\delta\Psi, (H - E)\Psi) + (\Psi, (H - E)\delta\Psi) = 0 \end{cases}$$

Таким образом, получается Лемма:

$$(\delta\Psi, (H - E)\Psi) = 0$$

В силу Леммы наилучшая пробная волновая функция имеет следующий вид:

$$(H - E)\Psi = 0$$

Примеры вариационного метода

Пример 15.1. Рассматривается линейный вариационный метод. Выбирается базис из некоторых функций, по которому записывается разложение пробной волновой функции:

$$\Psi = \sum_i c_i \varphi_i$$

Составляется выражение для функционала энергии:

$$\varepsilon = \frac{(\Psi, H\Psi)}{(\Psi, \Psi)} = \frac{\sum_{i,j} c_i^* c_j (\varphi_i, H\varphi_j)}{\sum_{i,j} c_i^* c_j (\varphi_i, \varphi_j)}$$

$$(\varphi_i, H\varphi_j) = H_{ij}$$

$$(\varphi_i, \varphi_j) = S_{ij}$$

В итоге получается следующее выражение:

$$\varepsilon = \frac{\sum_{i,j} c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_{i,j} c_i^* c_j S_{ij}}$$

$$\{c_i\} \rightarrow \vec{c}$$

Таким образом, функционал энергии:

$$\varepsilon = \frac{\vec{c}^+ H \vec{c}}{\vec{c}^+ S \vec{c}} = \varepsilon(\vec{c})$$

$$\delta\Psi \rightarrow \delta\vec{c}$$

В вариационной теореме было следующее:

$$\varepsilon(\Psi) = \frac{(\Psi, H\Psi)}{(\Psi, \Psi)}$$

Варьирование приводит к следующей конструкции:

$$\delta\vec{c}(H - ES)\vec{c} = 0$$

Получается задача, которая выглядит следующим образом:

$$H\vec{c} = ES\vec{c}$$

Пример 15.2. Рассматривается метод Хартри-Фока. Пусть есть следующая задача:

$$H = H_1 + H_2 + G$$

$$H\Psi = E\Psi$$

Волновая функция записывается в следующем виде:

$$G = 0: \quad \Psi = \Psi_1 \cdot \Psi_2$$

$$G \neq 0: \quad \Psi = \Psi_1 \cdot \Psi_2$$

$$(\delta\Psi, (H - E)\Psi) = 0$$

$$\delta\Psi = \delta\Psi_1\Psi_2 + \Psi_2\delta\Psi_2$$

$$(\delta\Psi_1\Psi_2, (H - E)\Psi_1\Psi_2) + (\Psi_1\delta\Psi_2, (H - E)\Psi_1\Psi_2) = 0$$

$$(\delta\Psi_1, (\Psi_2(H - E)\Psi_2)_2\Psi_1)_2 + (\delta\Psi_2, (\Psi_1, (H - E)\Psi_1)_2\Psi_2)_2 = 0$$

$$\begin{cases} (\Psi_2, (H - E)\Psi_2)_2\Psi_1 = 0 \\ (\Psi_1, (H - E)\Psi_2)_1\Psi_2 = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} (\Psi_2, (H_1 + H_2 + G - E)\Psi_2)_2\Psi_1 = 0 \\ (\Psi_1, (H_1 + H_2 + G - E)\Psi_2)_1\Psi_2 = 0 \end{cases}$$

$$\{(\Psi_2, \Psi_2)_2 H_1 + (\Psi_2, H_2 \Psi_2)_2 + (\Psi_2, G \Psi_2)_2\} \Psi_1 = E(\Psi_2, \Psi_2) \Psi_2$$

$$(H_1 + G_1)\Psi_1 = \left\{ E - \frac{(\Psi_2, H_2 \Psi_2)_2}{(\Psi_2, \Psi_2)_2} \right\} \Psi_1$$

$$G_1 = \frac{(\Psi_2 G \Psi_2)_2}{(\Psi_2, \Psi_2)_2}$$

$$(H_2 + G_2)\Psi_2 = \left\{ E - \frac{(\Psi_2, H_2 \Psi_2)_1}{(\Psi_1, \Psi_1)_2} \right\} \Psi_2$$

$$G_2 = \frac{(\Psi_1 G \Psi_1)_1}{(\Psi_1, \Psi_1)_1}$$

Таким образом, получают уравнения Хартри:

$$(H_1 + G_1)\Psi_1 = E_1\Psi_1$$

$$(H_2 + G_2)\Psi_2 = E_2\Psi_2$$

Лекция 16. Нестационарная задача и предельный переход

Нестационарная задача

Решается уравнение Шредингера со временем:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi$$
$$H\Psi = E\Psi$$

Рассматривается следующая задача:

$$H = H_0 + H'$$
$$H_0\Psi_n = E_n\Psi_n$$

Решение можно записать в следующем виде:

$$\Psi(t) = \sum_n a_n(t) \Psi_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

Необходимо найти коэффициенты разложения как неизвестный функции времени:

$$(\Psi, \Psi) = 1 = \sum_n |a_n|^2$$

$$\dot{a}_k = \frac{1}{i\hbar} \sum_n a_n H'_{kn} e^{i\omega_{kn} t}$$

$$H'_{kn} = (\Psi_k, H'\Psi_n)$$

$$\omega_{kn} = \frac{E_k - E_n}{\hbar}$$

Происходит замена на порядок малости:

$$H' \rightarrow \lambda H'$$

Разложение для неизвестных коэффициентов времени записывается в следующем виде:

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

$$\dot{a}_k = \lambda a_k^{(1)} + \lambda^2 a_k^{(2)} + \dots$$

Поправка первого порядка записывается в следующем виде:

$$\dot{a}_k^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \sum_n a_n^{(0)} H'_{kn} e^{i\omega_{kn}t}$$

$$\dot{a}_k^{S+1} = \frac{1}{\hbar} \sum_n a_n^{(S)} H'_{kn} e^{i\omega_{kn}t}$$

Пусть в начальный момент времени:

$$a_n^{(0)} = \delta_{nm}$$

Тогда:

$$\dot{a}_k^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} H'_{km} e^{i\omega_{km}t}$$

Следовательно:

$$a_k^{(1)} \Big|_m = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H'_{km}(\tau) e^{i\omega_{km}\tau} d\tau$$

$$H' = V e^{i\omega t} + V^+ e^{-i\omega t}$$

$$a_k^{(1)} = V_{km} \frac{e^{i(\omega + \omega_{km})t}}{h(\omega + \omega_{km})} + V_{mk}^* \frac{e^{i(\omega - \omega_{km})t}}{h(\omega - \omega_{km})}$$

Предельный переход квантовой механики

Основное уравнение квантовой механики — динамическое уравнение, которое описывает эволюцию системы записывается в следующем виде:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi$$

Применяется предельный переход:

$$h \rightarrow 0$$

записывается волновая функция в комплексном виде:

$$\Psi = Ae^{\frac{i}{\hbar}S} \quad A = A(\vec{r}, t) S = S(\vec{r}, t)$$

$$\Psi = \Psi(\vec{r})e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

Решение можно записать в следующем виде:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \left(\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - U \right) \Psi = 0$$

$$\Delta \Psi = \nabla \nabla \Psi$$

Вычисляется действие первого градиента:

$$\nabla \left(Ae^{\frac{i}{\hbar}S} \right) = (\nabla A)e^{\frac{i}{\hbar}S} + A \frac{i}{\hbar} \nabla S e^{\frac{i}{\hbar}S}$$

Вычисляется действие второго градиента:

$$\Delta \Psi = (\Delta A) + (\nabla A) \frac{i}{\hbar} \nabla S + (\nabla A) \frac{i}{\hbar} \nabla S + A \frac{i}{\hbar} \Delta S + A \frac{i}{\hbar} \nabla S \frac{i}{\hbar} \nabla S$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \rightarrow i\hbar \frac{\partial A}{\partial t} - A \frac{\partial S}{\partial t}$$

$$i\hbar \frac{\partial A}{\partial t} - A \frac{\partial S}{\partial t} - UA + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta A + i \frac{\hbar}{m} (\nabla A)(\nabla S) + i \frac{\hbar}{2m} A \Delta S - A (\nabla S)^2 \frac{1}{2m} = 0$$

$$h \frac{\partial A}{\partial E} + \frac{h}{m} (\nabla A)(\nabla S) + \frac{h}{2m} A \Delta S = 0$$

$$-A \frac{\partial S}{\partial t} - UA - \frac{1}{2m} A (\nabla S)^2 + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta A = 0$$

$$\frac{1}{2m} (\nabla S)^2 + U + \frac{\partial S}{\partial t} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\Delta A}{A} = 0$$

Пусть осуществлен предельный переход:

$$h \rightarrow 0: \quad \frac{1}{2m}(\nabla S)^2 + U + \frac{\partial S}{\partial t} = 0$$

Классическая функция Гамильтона записывается в следующем виде:

$$H(q, p, t) \quad \{q, p\} \xrightarrow{P} \{Q, P\}$$

$$H(Q, P, t) = H(q, p) + \frac{\partial P}{\partial t}$$

$$\dot{Q} = 0 \quad \dot{P} = 0$$

$$F \rightarrow F_2(q, P, t) \quad p = \frac{\partial F_2}{\partial q}$$

$$Q = \frac{\partial F_2}{\partial p}$$

$$H\left(q, \frac{\partial F_2}{\partial q}, t\right) + \frac{\partial F_2}{\partial t} = 0 \rightarrow S(q, t)$$

Пусть есть координаты q_1, q_2, \dots . В качестве трех координат выбираются 3 декартовых координат:

$$H = \frac{1}{2m}p^2 + U(\vec{r}, t) \quad p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$$

Следственно, уравнение Гамильтона-Якоби записывается в следующем виде:

$$p^2 \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)^2 = \nabla S \cdot \nabla S = (\nabla S)^2$$

$$\frac{1}{2m}(\nabla S)^2 + U + \frac{\partial S}{\partial t} = 0$$

Лекция 17. Классический переход и квазиклассическое приближение

Классический переход

Уравнение Шредингера записывается в следующем виде:

$$ih \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H \Psi \quad \psi = A e^{iS} \rightarrow \begin{cases} \frac{1}{2m} (\nabla S)^2 + U + \frac{\partial S}{\partial t} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\Delta A}{A} = 0 \\ \frac{\partial A}{\partial t} + \frac{1}{m} (\nabla A) \nabla S + \frac{1}{2m} A \Delta S = 0 \end{cases}$$

Рассматривается второе уравнение в классическом приближении:

$$\begin{aligned} 2A \frac{\partial A}{\partial t} + \frac{1}{m} 2A (\nabla A) \nabla S + \frac{1}{m} A^2 \Delta S &= 0 \\ \frac{\partial A^2}{\partial t} + \frac{1}{m} \nabla (A^2 \nabla S) &= 0 \\ \frac{1}{m} 2A (\nabla A) \nabla S + \frac{1}{m} (A^2 \Delta S) &= 0 \\ \Psi^* \Psi &= |\Psi|^2 A^2 \end{aligned}$$

Постоянная планка устремляется к 0:

$$h \rightarrow 0: \nabla A = \vec{p}$$

Тогда получается следующее выражение:

$$\begin{aligned} \frac{\partial A^2}{\partial t} + \nabla (A^2 \vec{v}) &= 0 \\ \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t} + \nabla (\rho \vec{v}) &= 0 \end{aligned}$$

Следовательно, уравнение непрерывности имеет следующий вид:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j} = 0$$

Уравнение Шредингера:

$$ih \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H \Psi$$

Комплексно сопряженное выражение записывается в следующем виде:

$$\begin{aligned}ih \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} &= -(H\Psi)^* \\ \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= \frac{1}{ih} \Psi^* H\Psi \\ \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} &= -\frac{1}{ih} \Psi (H\Psi)^*\end{aligned}$$

Если сложить эти уравнения, то получится следующее уравнение:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho}{\partial t} &= \frac{1}{ih} \{ \Psi^* H\Psi - \Psi (H\Psi)^* \} \\ H &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U \\ \{ \Psi^* H\Psi - \Psi (H\Psi)^* \} &= \frac{i\hbar}{2m} \{ \Psi^* \Delta \Psi - \Psi \Delta \Psi^* \}\end{aligned}$$

Операторы Лапласа можно заменить градиентами:

$$\begin{aligned}\nabla (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) &= (\nabla \Psi^*) \nabla \Psi + \Psi^* \Delta \Psi - (\nabla \Psi) \nabla \Psi^* - \Psi \Delta \Psi^* \\ \nabla \frac{-i\hbar}{2m} (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi) &\end{aligned}$$

Следовательно, получается следующее выражение для тока вероятности:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j} &= 0 \\ \vec{j} &= \frac{i\hbar}{2m} (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi) \\ \vec{j} &= \frac{1}{m} A^2 \nabla S\end{aligned}$$

Сделав предельный переход, получается следующий набор:

$$h \rightarrow 0 : \tilde{A} e^{i\tilde{S}}$$

Квазиклассическое приближение

Необходимо найти решение приближенного уравнения Шредингера стационарного:

$$H\Psi = E\Psi$$

В этом случае волновая функция записывается в следующем виде:

$$\Psi(\vec{r}) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

$$\Psi(\vec{r}) = e^{\frac{i}{\hbar}\sigma}$$

$$Ae^{\frac{i}{\hbar}S} = A(\vec{r})e^{\frac{i}{\hbar}(W-Et)} = Ae^{\frac{i}{\hbar}W} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

$$\Psi(\vec{r}) = A(\vec{r})e^{\frac{i}{\hbar}W(E)} = e^{\frac{i}{\hbar}(W-ia)}$$

$$A = e^{\frac{a}{\hbar}}$$

$$W - ia = \sigma$$

Стационарное уравнение Шредингера для одной частицы, которая движется под действием заданного потенциала:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U - E\right)\Psi = 0$$

Неизвестная волновая функция записывается в следующем виде:

$$\Psi = e^{\frac{i}{\hbar}\sigma}$$

Рассматривается одномерная задача:

$$\Delta e^{\frac{i}{\hbar}\sigma} \rightarrow \frac{\partial^2}{\partial x^2} e^{\frac{i}{\hbar}\sigma} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{i}{\hbar} \sigma' \cdot e^{\frac{i}{\hbar}\sigma} = \left\{ \frac{i}{\hbar} \sigma'' - \frac{1}{\hbar^2} (\sigma')^2 \right\} e^{\frac{i}{\hbar}\sigma}$$

$$-\frac{\hbar}{2m} \sigma'' + \frac{1}{2m} (\sigma')^2 + U - E = 0$$

Комплексная неизвестная функция, которая является решением уравнения второго порядка, зависит от x и от постоянной планки \hbar :

$$\sigma = \sigma(x; \hbar)$$

Эту функция можно представить в виде ряда по параметру малости:

$$\sigma = \sigma(x; \hbar) = \sigma_0 + \frac{\hbar}{i} \sigma_1 + \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \sigma_2 + \dots$$

Следовательно:

$$\begin{aligned}\sigma' &\cong \sigma'_0 + \frac{\hbar}{i} \sigma'_1 + \dots \\ (\sigma')^2 &\cong (\sigma'_0)^2 + 2\frac{\hbar}{i} \sigma'_0 \sigma'_1 \\ \sigma'' &\cong \sigma''_0\end{aligned}$$

$$\frac{1}{2m} (\sigma'_0)^2 + U - E = 0$$

Решение этого уравнения записывается в следующем виде:

$$\sigma'_0 = \pm \sqrt{2m(E - U)} = \pm p(x)$$

$$\begin{aligned}\frac{1}{2} \sigma''_0 + \sigma'_0 \sigma'_1 &= 0 \\ \sigma'_1 &= -\frac{1}{2} \frac{\sigma''_0}{\sigma'_0} = -\frac{d}{dx} \ln \sqrt{\sigma'_0} \\ \sigma_1 &= -\ln \sqrt{\sigma'_0} + \ln c\end{aligned}$$

В результате получается приближенная волновая функция:

$$\Psi = e^{\sigma_1} e^{\frac{i}{\hbar} \sigma_0} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{|p(x)|} \left\{ c_1 e^{\frac{i}{\hbar} \int_0^x p(\xi) d\xi} + c_2 e^{\frac{i}{\hbar} \int_0^x p(\xi) d\xi} \right\}$$

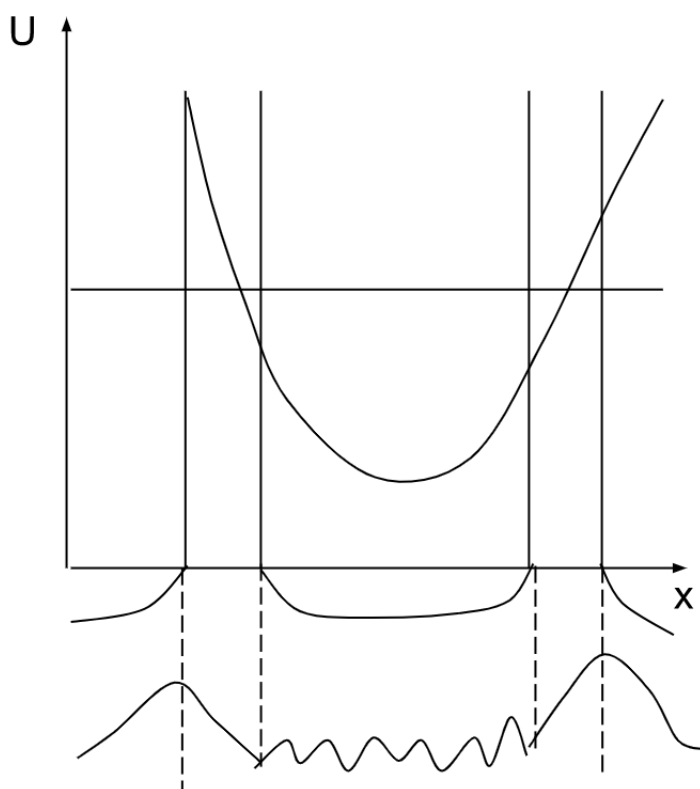


Рис. 17.1. Квазиклассическое приближение

Лекция 18. Механика Ландау и аппарат Дирака

К квазиклассическому переходу

Точная волновая функция записывается в виде:

$$\psi = A e^{\frac{i}{\hbar} S} \xrightarrow{\hbar \rightarrow 0} \tilde{\psi} = \tilde{A} e^{\frac{1}{\hbar} \tilde{S}}$$

Если есть волновая функция стационарного состояния, то:

$$\psi = \psi(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E T}$$

$$H \psi = E \psi$$

$$\psi = e^{\frac{i}{\hbar} \sigma}$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U$$

Дифференциальное уравнение второго порядка для функции σ записывается в следующем виде:

$$\frac{1}{2m} (\sigma')^2 - \frac{i\hbar}{2m} \sigma'' + U - E = 0$$

Приближение заключается в том, что:

$$\sigma(x; \hbar) \approx \sigma_0 + \frac{\hbar}{i} \sigma_1$$

Квазиклассическая волновая функция в этом приближении записывается в следующем виде:

$$\psi = e^{\sigma_1} e^{\frac{i}{\hbar} \sigma_0}$$

$$\sigma'_0 = \pm \sqrt{2m(E - U)} = \pm p(x)$$

$$\sigma_1 = \frac{1}{\sqrt{|p|}}$$

В результате квазиклассическая волновая функция принимает следующий вид:

$$\psi \approx \frac{1}{\sqrt{|p(x)|}} \left(C_1 e^{\frac{1}{\hbar} \int_0^x p(\xi) d\xi} + C_2 e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^x p(\xi) d\xi} \right)$$

Граница применимости записывается следующим образом:

$$\frac{h|\sigma_0''|}{|\sigma_0'|^2} \ll 1$$

Следовательно, это приводит к:

$$\frac{h|p'|}{p^2} \ll 1$$

$$|p'| = \frac{d}{dx} \sqrt{2m(E - U)} = \frac{m}{p} \left| \frac{dU}{dx} \right|$$

Таким образом, записывается выражение применимости квазиклассического приближения:

$$\frac{hm \left| \frac{dU}{dx} \right|}{|p|^2} \ll 1$$

Это выражение говорит о том, что потенциальная энергия должна быть достаточно плавной функцией, и импульс должен быть достаточно большим.

Квантовая механика по Ландау

Основу квантовой механики составляет утверждение, что состояние системы может быть описано волновой функцией $\psi(q)$. Вычисление вероятностей и различных результатов и измерений определяются выражением типа:

$$\int \psi(q) \psi^*(q') \phi(q; q') dq dq'$$

Волновая функция меняется на следующую функцию:

$$\psi(q, t) \quad \int |\psi|^2 dq = 1$$

Рассматривается принцип суперпозиции. Пусть есть физическая величина f . Ландау ввел понятие такое, как собственные значения физической величины, которые может принимать физическая величина. Их совокупность называется спектром. Тогда:

$$f = f_1, f_2, \dots$$

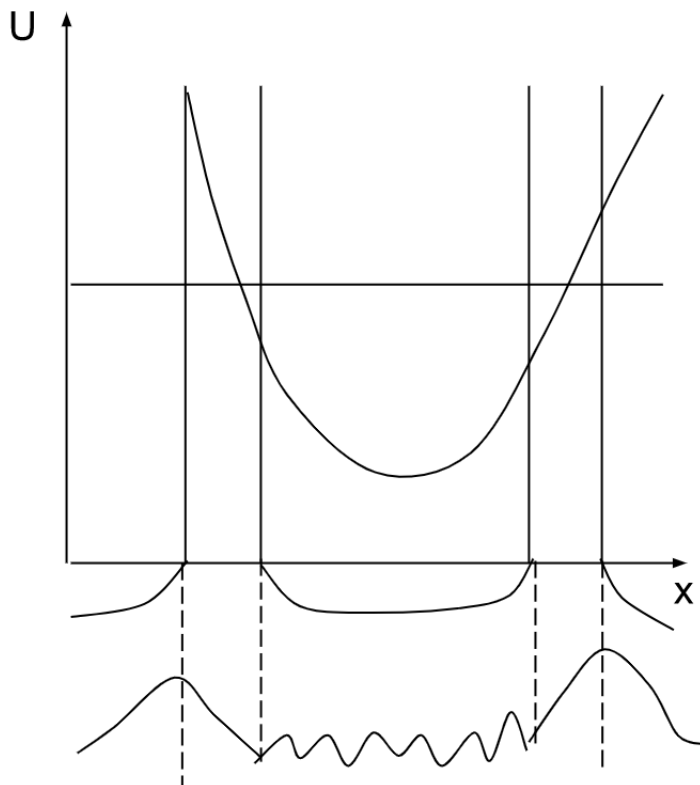


Рис. 18.1. Квазиклассическое приближение

Состояние, в котором физическая величина принимает одно из своих собственных значений, описывается волновой функцией ψ_n , где n — один из индексов собственного значения физической величины. Такая функция называется собственной функцией физической величины.

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

Если квантовая система находится в каком-то состоянии ψ , то измерение физической величины f дает одно из собственных значений физической величины. Тогда в соответствии с принципом суперпозиции записывается следующее выражение:

$$\psi = \sum_n C_n \psi_n$$

Отсюда следует утверждение, что всякая волновая функция может быть разложена по собственным функциям любой физической величины. Вероятность измерить или вычислить какое-то значение физической величины должна удовлетворять следующим условиям:

- 1) Вероятность должна быть билинейной формы по C_n, C_n^*
- 2) Вероятность должна быть положительной.
- 3) Вероятность должна быть равна 1, если:

$$\Psi = \Psi_n$$

- 4) Вероятность должна быть равна 0, если:

$$\Psi = \sum_{k \neq n} C_k \Psi_k \quad C_n = 0$$

Чтобы удовлетворить следующим условиям следует принять, что:

$$\begin{aligned} |C_n|^2 \sum |C_n|^2 &= 1 \quad C_n = ? \\ \sum_n |C_n|^2 &= 1 = \sum_n C_n C_n^* = \int \Psi \Psi^* dq = \\ &= \int \Psi \sum_n C_n^* \Psi_n^* dq = \sum_n C_n^* \int \Psi_n^* \Psi dq \\ C_n &= \int \Psi_n^* \Psi dq \end{aligned}$$

Отсюда следует следующая конструкция:

$$C_n = \int \Psi_n^* \Psi dq = \int \Psi_n^* \sum_m C_m \Psi_m dq = \sum_m C_m \int \Psi_n^* \Psi_m dq$$

По теории вероятности среднее значение физической величины f записывается в следующем виде:

$$\bar{f} = \sum |C_n|^2 f_n$$

Это выражение должно быть билинейным по Ψ, Ψ^* . Вводится оператор, который определяется следующим образом:

$$\bar{f} = \int \Psi \hat{f} \Psi^* dq$$

\hat{f} — оператор соответствующей физической величины.

$$\bar{f} = \sum_n C_n C_n^* f_n = \sum_n C_n f_n \int \Psi_n \Psi^* dq =$$

$$\begin{aligned} &= \int \psi^* \sum_n C_n f_n \psi_n dq = \int \psi^* \hat{f} \psi dq \\ &\hat{f} \psi = \sum_n C_n f_n \psi_n \\ &\hat{f} \psi = \hat{f} \sum_n C_n \psi_n \\ &\hat{f} \psi_n = f_n \psi_n \end{aligned}$$

Собственные функции физической величины f являются решениями уравнения:

$$\hat{f} \psi = f \psi$$

Квантовая механика по Дираку

В основу квантовой механики Дирака положен принцип суперпозиции. Состояние системы должно описываться вектором. Дирак ввел понятие вектор состояния, где $|\lambda\rangle$ — набор значков, которые полностью характеризуют это состояние. Дираковский вектор — $|nlm\rangle$. Набор всех таких векторов образует пространство состояний:

$$\begin{aligned} C_1 |\lambda_1\rangle + C_2 |\lambda_2\rangle &= |\lambda\rangle \\ \sum_n C_n |\lambda_n\rangle &= \int C(\lambda) |\lambda\rangle d\lambda \end{aligned}$$

Вводится сопряженное пространство, которое состоит из сопряженных векторов:

$$\begin{aligned} |\lambda\rangle &\rightarrow \langle \lambda| \\ |\lambda\rangle &= C_1 |\lambda_1\rangle + C_2 |\lambda_2\rangle \\ \langle \lambda| &= C_1^* \langle \lambda_1| + C_2^* \langle \lambda_2| \end{aligned}$$

Каждой паре векторов состояния ставится в соответствие комплексное число α , и называется скалярным произведением двух векторов состояния:

$$\{|\lambda\rangle, |\mu\rangle\} \rightarrow \alpha = \langle \mu | \lambda \rangle$$

Это число такого, что:

1)

$$\langle \lambda | \mu \rangle = \langle \mu | \lambda \rangle^* \rightarrow \langle \lambda | \lambda \rangle$$

2)

$$\langle \lambda | \lambda \rangle \geq 0$$

3)

$$|\lambda\rangle = C_1 |\lambda_1\rangle + C_2 |\lambda_2\rangle$$

$$\langle \mu | \lambda \rangle = C_1 \langle \mu | \lambda_1 \rangle + C_2 \langle \mu | \lambda_2 \rangle$$

Этих свойств достаточно, чтобы доказать следующее выражение:

$$|v\rangle = |\lambda\rangle + C|\mu\rangle$$

$$\langle v | v \rangle = \langle \lambda | \lambda \rangle + C C^* \langle \mu | \mu \rangle + C^* \langle \mu | \lambda \rangle + C \langle \lambda | \mu \rangle \geq 0$$

$$C = -\frac{\langle \mu | \lambda \rangle}{\langle \mu | \mu \rangle}$$

$$C^* = -\frac{\langle \lambda | \mu \rangle}{\langle \mu | \mu \rangle}$$

$$|\langle \lambda | \mu \rangle|^2 \leq \langle \lambda | \lambda \rangle \langle \mu | \mu \rangle$$

Вводится оператор:

$$|\lambda\rangle \rightarrow |\mu\rangle: |\mu\rangle = A|\lambda\rangle$$

$$A|\lambda\rangle = C_1 A|\lambda_1\rangle + C_2 A|\lambda_2\rangle$$

Пусть есть следующий вектор:

$$|v\rangle = A|u\rangle$$

Тогда:

$$\langle w | v \rangle = \langle w | A | u \rangle = \alpha \langle w | u \rangle$$

Скалярное произведение:

$$\langle \mu | u \rangle = \alpha \langle \mu | u \rangle$$

Следовательно:

$$\langle \mu | = \langle w | \hat{A}$$

Лекция 19. Операторы в формализме Дирака и теория обобщенного углового момента

Формализм Дирака

Вектор обозначается следующим образом: $|\lambda\rangle$. Сопряженные вектора записываются в следующем виде:

$$|\lambda\rangle \rightarrow \langle \lambda|$$

$$\text{bracket} = \text{bra} + \text{ket}$$

Скалярное произведение записывается следующим образом:

$$\langle \lambda | \mu$$

С помощью скалярного произведения можно определить нулевой вектор \emptyset . Линейное соответствие между двумя векторами состояния является линейным оператором:

$$|\lambda\rangle \rightarrow |\mu\rangle: A|\lambda\rangle = |\mu\rangle$$

Скалярное произведение:

$$\langle v | \mu \rangle = \langle v | A | \lambda \rangle$$

Когда встречается такая конструкция, оператор A действует на вектор, который стоит за ним, или он действует на вектор, который стоит перед ним. Результат не меняется.

Операторы в формализме Дирака

Рассматриваются сопряженные операторы. Пусть есть следующий вектор, на который действует оператор A :

$$\langle u | A = \langle v |$$

$$\langle u | \rightarrow \langle v | \quad \langle u | \rightarrow |v\rangle$$

$$|u\rangle \rightarrow |v\rangle \quad |v\rangle = B|u\rangle$$

Таким образом, оператор B является сопряженным оператору A :

$$B = A^+$$

Рассматриваются свойства сопряженного оператора:

$$|v\rangle = A^+|u\rangle$$

$$\langle u|A = \langle v|$$

Образуется пара сопряженных векторов:

$$\{A^+|u\rangle, \langle u|A\}$$

$$\langle w|v\rangle = \langle w|A^+|u\rangle \equiv \langle \mu|u\rangle$$

По свойству скалярного произведения записывается следующее произведение:

$$\langle v|w\rangle^* = \langle u|A|w\rangle^* = \langle u|\mu\rangle^*$$

$$|\mu\rangle = A|w\rangle$$

$$\langle \mu| = \langle w|A^+$$

$$\{A|w\rangle, \langle w|A^+\}$$

Пусть:

$$\langle w|A^+ = \langle w|C$$

Тогда:

$$A|w\rangle = C^+|w\rangle$$

$$(A^+)^+ = A$$

$$A^{++} = A$$

Таким образом, вводится понятие эрмитов оператор. Если оператор задан в виде αA , то сопряженный оператор будет записываться в следующем виде:

$$(\alpha A)^+ = \alpha^* A^+$$

$$(A + B)^+ = A^+ + B^+$$

$$(AB)^+ = ? \quad AB|u\rangle = A|w\rangle$$

Вводится сопряженный вектор:

$$\langle u|(AB)^+ =$$

$$\langle w|A^+ = \langle u|B^+A^+$$

Тогда:

$$(AB)^+ = B^+A^+$$

Рассматриваются правила сопряжения. Если имеется число α , то сопряженный объект к нему — это сопряженное число α^+ :

$$\alpha \rightarrow \alpha^+$$

Если имеется вектор, то:

$$|u\rangle \rightarrow \langle u|$$

Если есть оператор, то:

$$A \rightarrow A^+$$

Рассматривается оператор проектирования:

$$|\mu\rangle\langle\mu| = A|v\rangle\langle v|A^+$$

$$|\mu\rangle\langle\lambda| = A|v\rangle\langle v|A^+$$

Пусть есть следующая конструкция (оператор):

$$AB|u\rangle\langle v|C = D$$

Необходимо построить сопряженное:

$$D^+ = C^+|v\rangle\langle u|B^+A^+$$

Пусть есть следующая конструкция (вектор):

$$AB|u\rangle\langle v|C|w\rangle = |t\rangle$$

Необходимо построить сопряженное:

$$\langle t| = \langle w|C^+|v\rangle\langle u|B^+A^+$$

Пусть есть следующая конструкция (число):

$$\langle t|AB|u\rangle\langle v|C|w\rangle = \alpha$$

Необходимо построить сопряженное:

$$\alpha^* = \langle t|A^+B^+|u\rangle\langle v|C^+|w\rangle$$

Теория обобщенного углового момента

Орбитальный угловой момент записывается в следующем виде:

$$\vec{v} \times \vec{p} \rightarrow L = \{L_x, L_y, L_z\}$$

Коммутатор записывается в виде:

$$[L_\alpha, L_\beta] = ihL_\gamma \quad \alpha\beta\gamma = xyz, yzx, zxy$$

Оператор определяется следующим образом:

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

$$[L_\alpha, L^2] = 0$$

Собственные значения для оператора L^2 :

$$L^2 = h^2l(l+1) \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

$$L_z = hm \quad m = -l, \dots, +l$$

Необходимо выбрать систему единиц, где $\hbar = 1$. Даны 3 эрмитовых оператора J_x, J_y, J_z таких, что:

$$[J_\alpha, J_\beta] = iJ_\gamma$$

Вводится оператор квадрата:

$$J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 \quad [J_\alpha, J^2] = 0$$

$$J_\pm = J_x \pm iJ_y \quad [J_+, J_-] = 2J_z$$

$$[J_z, J_\pm] = \pm J_\pm$$

Вводится сопряженный оператор:

$$J_\pm^\dagger = J_\mp$$

Необходимо получить решение задачи на совместные значения для операторов J^2 и J_z . Пусть λ — собственные значения оператора J^2 , κ — собственные значения оператора J_z . Собственный вектор для оператора J^2 записывается в следующем виде:

$$J^2|\lambda\rangle = \lambda|\lambda\rangle$$

$$\langle \lambda|J^2|\lambda\rangle = \lambda \langle \lambda|\lambda\rangle$$

$$\langle \lambda|J_x^2 + J_y^2 + J_z^2|\lambda\rangle = \lambda$$

$$\langle \lambda|J_x^2|\lambda\rangle = \langle \lambda|J_x J_x|\lambda\rangle = \langle v|v\rangle$$

Таким образом:

$$\lambda \geq 0$$

Рассматривается следующее действие:

$$J_z|\lambda\rangle = |\mu\rangle$$

$$J^2|\mu\rangle = J^2 J_z|\lambda\rangle = J_z J^2|\lambda\rangle = J_z \lambda|\lambda\rangle = \lambda J_z|\lambda\rangle$$

$$J^2 J_z|\lambda\rangle = \lambda J_z|\lambda\rangle$$

$$J_z|\lambda\rangle = \kappa|\lambda\rangle$$

$$|\lambda \rangle \rightarrow |\lambda \kappa \rangle$$

Таким образом:

$$J^2 |\lambda \kappa \rangle = \lambda |\lambda \kappa \rangle$$

$$J_z |\lambda \kappa \rangle = \kappa |\lambda \kappa \rangle$$

Действие на общий собственный вектор записывается в следующем виде:

$$J_z^2 |\lambda \kappa \rangle = \kappa^2 |\lambda \kappa \rangle$$

$$J_z^2 = J^2 - J_x^2 - J_y^2$$

$$J^2 |\lambda \kappa \rangle - (J_x^2 + J_y^2) |\lambda \kappa \rangle = \kappa^2 |\lambda \kappa \rangle$$

$$\lambda |\lambda \kappa \rangle - \kappa^2 |\lambda \kappa \rangle = (J_x^2 + J_y^2) |\lambda \kappa \rangle$$

$$\lambda - \kappa^2 = \langle \lambda \kappa | J_x^2 + J_y^2 | \lambda \kappa \rangle$$

Таким образом:

$$\lambda \geq \kappa^2$$

Рассматривается следующее действие:

$$J_x |\lambda \kappa \rangle = ?$$

$$[J_z, J_+] = J_z J_+ - J_+ J_z = J_+$$

$$J_z J_+ = J_+ + J_+ J_z = J_+ (1 + J_z)$$

$$J_z J_+ |\lambda \kappa \rangle = J_+ (1 + J_z) |\lambda \kappa \rangle = J_+ (1 + \kappa) |\lambda \kappa \rangle = (1 + \kappa) J_+ |\lambda \kappa \rangle$$

$$J_+ |\lambda \kappa \rangle = C_{\lambda \kappa}^+ |\lambda \kappa + 1 \rangle$$

Таким образом:

$$J_+ |\lambda \kappa \rangle = C_{\lambda \kappa}^+ |\lambda \kappa + 1 \rangle$$

Рассматривается следующее действие:

$$J_- |\lambda \kappa \rangle = C_{\lambda \kappa}^- |\lambda \kappa - 1 \rangle$$

Таким образом:

$$J_- |\lambda \kappa\rangle = C_{\lambda \kappa}^- |\lambda \kappa - 1\rangle$$

Пусть есть собственный вектор:

$$\kappa_{max}^2 \leq \lambda$$

$$(\kappa_{max} + 1)^2 > \lambda$$

$$\kappa_{min}^2 \leq \lambda$$

$$(\kappa_{min} - 1)^2 > \lambda$$

Таким образом, парадокс разрешается следующим образом:

$$J_+ |\lambda \kappa_{max}\rangle = |\emptyset\rangle$$

$$J_- |\lambda \kappa_{min}\rangle = |\emptyset\rangle$$

Лекция 20. Теория обобщенного углового момента и пространственное квантование

Теория обобщенного углового момента

Собственный вектор и собственное значение записываются в следующем виде:

$$J^2|\lambda \kappa\rangle = \lambda|\lambda \kappa\rangle$$

$$J_z|\lambda \kappa\rangle = \kappa|\lambda \kappa\rangle$$

Таким образом:

$$\lambda \geq 0$$

$$\lambda \geq \kappa^2$$

На собственный вектор действует оператором J_+ :

$$J_+|\lambda \kappa\rangle = |\mu\rangle$$

Необходимо использовать операторные соотношения. записываются коммутаторы:

$$[J_z J_+] = J_+ = J_z J_+ - J_+ J_z$$

Оператор J_z действует на неизвестный вектор:

$$J_z|\mu\rangle = J_z J_+|\lambda \kappa\rangle = (J_+ + J_+ J_z)|\lambda \kappa\rangle = J_+(1 + J_z)|\lambda \kappa\rangle = J_+(1 + \kappa)|\lambda \kappa\rangle = (1 + \kappa)J_+|\lambda \kappa\rangle$$

Таким образом:

$$J_z J_+|\lambda \kappa\rangle = (1 + \kappa)J_+|\lambda \kappa\rangle$$

$$J_z|\lambda \kappa\rangle = \kappa|\lambda \kappa\rangle$$

$$J_+|\lambda \kappa\rangle = C_{\lambda \kappa}^+|\lambda \kappa + 1\rangle$$

Следовательно, получается следующее:

$$J_+|\lambda \kappa\rangle = C_{\lambda \kappa}^+|\lambda \kappa + 1\rangle$$

$$J_- |\lambda \kappa\rangle = C_{\lambda \kappa}^- |\lambda \kappa - 1\rangle$$

Было установлено следующее:

$$\lambda \geq \kappa^2$$

$$\kappa \rightarrow \kappa + 1 \rightarrow \kappa + 2, \rightarrow \dots \kappa_{max} \quad \kappa_{max}^2 \leq \lambda$$

Рассматривается оператор повышения:

$$J_+ |\lambda, \kappa_{max}\rangle = (\kappa_{max} + 1)^2 \geq \lambda$$

Рассматривается оператор понижения:

$$J_- |\lambda, \kappa_{min}\rangle = (\kappa_{min} - 1)^2 \geq \lambda$$

Это противоречие разрешается следующим образом:

$$J_+ |\lambda, \kappa_{max}\rangle = |\emptyset\rangle$$

$$J_- |\lambda, \kappa_{min}\rangle = |\emptyset\rangle$$

Рассматривается следующее действие операторов:

$$J_- J_+ |\lambda \kappa_{max}\rangle = |\emptyset\rangle$$

Необходимо использовать следующим коммутатор:

$$[J_+ J_-] = 2J_z = J_+ J_- - J_- J_+$$

$$\begin{aligned} J_- J_+ &= J_+ J_- - 2J_z = (J_x + iJ_y)(J_x - iJ_y) - 2J_z = \\ &= J_x^2 + J_y^2 + i(J_x J_y - J_x J_y) - 2J_z = J_x^2 + J_y^2 + J_z - 2J_z = J^2 - J_z^2 - J_z = J_- J_+ \end{aligned}$$

Тогда:

$$(J^2 - J_z^2 - J_z) |\lambda \kappa_{max}\rangle = (\lambda - \kappa_{max}^2 - \kappa_{max}) |\lambda \kappa_{max}\rangle = |\emptyset\rangle$$

Следовательно, получается следующее:

$$\lambda = \kappa_{max}^2 + \kappa_{max}$$

Рассматривается следующее действие:

$$J_+ J_- |\lambda \kappa_{min}\rangle = |\emptyset\rangle$$

При этом действии получается следующее:

$$\lambda = \kappa_{min}^2 - \kappa_{min}$$

Следовательно, получается соотношение между максимальным и минимальным значением собственного значения κ :

$$\kappa_{max}^2 + \kappa_{max} = \kappa_{min}^2 - \kappa_{min}$$

Необходимо найти κ_{min} и κ_{max} :

$$|\lambda \kappa_{min}\rangle \xrightarrow{J_+} |\lambda \kappa_{max}\rangle$$

$$\kappa_{max} = \kappa_{min} + N$$

$$(\kappa_{min} + N)^2 + \kappa_{min} + N = \kappa_{min}^2 - \kappa_{min}$$

Линейное соотношение относительно κ_{min} записывается в следующем виде:

$$2\kappa_{min}N + N^2 + 2\kappa_{min} + N = 0$$

$$\kappa_{min} = -\frac{N}{2}$$

Соответственно:

$$\kappa_{max} = \frac{N}{2}$$

$$\lambda = \frac{N}{2} \left(\frac{N}{2} + 1 \right)$$

Таким образом, собственные вектора можно записать в следующем виде:

$$\left| \frac{N}{2} \right\rangle_{\kappa}$$

Рассматривается следующий вектор:

$$|v\rangle = J_+ |\lambda \kappa\rangle = C_{\lambda \kappa}^+ |\lambda \kappa - 1\rangle$$

Применяется правило сопряжения:

$$\begin{aligned} \langle v | &= \langle \lambda \kappa | J_+^+ = \langle \lambda \kappa + 1 | (C_{\lambda \kappa}^+)^+ \\ \langle v | v \rangle &= |C_{\lambda \kappa}^+|^2 \langle \lambda \kappa + 1 | \lambda \kappa + 1 \rangle \\ \langle v | v \rangle &= \langle \lambda \kappa | J_+^+ J_+ | \lambda \kappa \rangle = \langle \lambda \kappa | J_- J_+ | \lambda \kappa \rangle = \\ &= \langle \lambda \kappa | (J^2 - J_z^2 - J_z) | \lambda \kappa \rangle = (\lambda - \kappa^2 - \kappa) \langle \lambda \kappa | \lambda \kappa \rangle \end{aligned}$$

Получается следующее выражение:

$$C_{\lambda \kappa}^+ = \sqrt{\lambda - \kappa^2 - \kappa} = \sqrt{\frac{N}{2} \left(\frac{N}{2} + 1 - \kappa(\kappa + 1) \right)}$$

Если:

$$\kappa = \kappa_{max} = \frac{N}{2}$$

То коэффициент превращается в 0.

$$C_{\lambda \kappa}^- = \sqrt{\frac{N}{2} \left(\frac{N}{2} + 1 \right) - \kappa(\kappa - 1)}$$

Для орбитального момента собственное значение записывается в следующем виде:

$$L^2 = \hbar^2 l(l + 1)$$

Если N зафиксировано, и есть пространство $E^{(\frac{N}{2})}$. Необходимо найти размерность этого пространства:

$$\dim E^{(\frac{N}{2})} = N + 1$$

Строится следующий оператор:

$$F(J_z, J_{\pm}) \equiv \hat{A}$$

$$\hat{A} E^{(\frac{N}{2})} = E^{(\frac{N}{2})}$$

Базисные вектора следующие:

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \quad \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$$

$$\begin{aligned}
 J^2 \left| \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{3}{2} \left| \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \\
 a \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + b \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle &= |u\rangle \\
 J_z \left| \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle &= \pm \frac{1}{2} \left| \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \\
 J_+ \left| \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle &= |\emptyset\rangle \\
 J_+ \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle &= \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\
 J_- \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle &= \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \\
 J_- \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle &= |\emptyset\rangle
 \end{aligned}$$

Пространственное квантование

Рассматривается опыт Штерна-Герлаха. Пусть есть пушка, которая выстреливает атомами серебра. Эти атомы ускоряются. Область с магнитным полем создается магнитом. Атомы серебра осаждаются на экране. В следующих опытах они использовали водород, натрий, калий, кадмий, галлий, цинк, медь и золото.

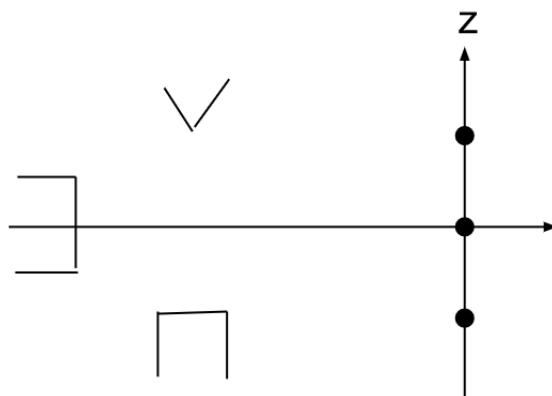


Рис. 21.1. Опыт Штерна-Герлаха

При включении магнитного поля все атомы обладают магнитным моментом:

$$\vec{\mu} = \frac{e}{2m} \vec{l}$$

$$\frac{e}{2mc} \sum \vec{l}$$

Энергия взаимодействия:

$$-(\vec{\mu} \vec{B}) \quad \vec{F} = -\nabla E_{\text{вз}} = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z} \vec{n}_z$$

$$-\mu \leq \mu_z \leq \mu$$

Частицы двигаются только по избранным траекториям, поэтому на экране видны пятна.

Лекция 21. Открытие спина электрона

Рассматривается опыт Штерна-Герлаха. Пусть есть пушка, которая выстреливает атомами серебра. Эти атомы ускоряются. Область с магнитным полем создается магнитом. Атомы серебра осаждаются на экране. В следующих опытах они использовали водород, натрий, калий, кадмий, галлий, цинк, медь и золото.

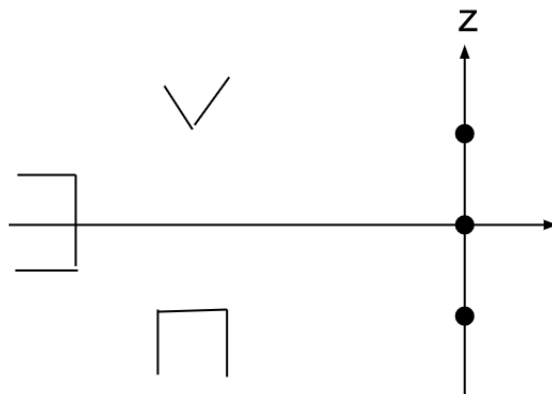


Рис. 22.1. Опыт Штерна-Герлаха

При включении магнитного поля частицы двигаются только по избранным траекториям, поэтому на экране были видны пятна.

$$-\mu \leq \mu_z \leq \mu$$

При включении магнитного поля все атомы обладают магнитным моментом:

$$\mu_0 = \frac{eh}{4\pi m}$$

$$\mu = \mu_0 l$$

Записывается Гамильтониан:

$$H = H_0 - \frac{e}{2mc} \hat{l} \cdot \vec{B}$$

Напряженность магнитного поля:

$$\vec{B} = \{0; 0; B\}$$

Таким образом, собственный вектор записывается в следующем виде:

$$H_0|nlm\rangle = E_n^{(0)}|nlm\rangle$$
$$\hat{l}_z = \vec{l}_z B$$

Появляется расщепление и собственные значения записывается в следующем виде:

$$E = E_n^{(0)} - \frac{ehB}{2ml}m \quad m = -l, \dots, l$$
$$\hat{l}_z|nlm\rangle = m\hbar|nlm\rangle$$
$$l = \frac{1}{2}$$

Идея опыта Майкла Фарадея в 1862 году заключалась в следующем: осветить силовые линии магнитного поля и намагнитить свет. В 1868 году Ангстрем снял спектр солнца и обнаружил в видимой области 4 длины волны:

1)

$$H_\alpha \quad \lambda_\alpha = 6592.$$

2)

$$H_\beta \quad \lambda_\beta = 4861.$$

3)

$$H_\gamma \quad \lambda_\gamma = 4340.$$

4)

$$H_\delta \quad \lambda_\delta = 4101.$$

Формула для частот волн записывается в следующем виде:

$$\nu = R \left(\frac{1}{2r} - \frac{1}{m^2} \right) \rightarrow R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

Соотношения между длинами волн:

$$\frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\beta} = 1.3500$$

$$\frac{\lambda_{\alpha}}{\lambda_{\gamma}} = 1.5120$$

$$\frac{\lambda_{\alpha}}{\lambda_{\delta}} = 1.6000$$

$$\frac{\lambda_{\beta}}{\lambda_{\gamma}} = 1.1200$$

$$\frac{\lambda_{\beta}}{\lambda_{\delta}} = 1.1851$$

$$\frac{\lambda_{\gamma}}{\lambda_{\delta}} = 1.0582$$

Вводится константа h . Тогда:

$$\lambda_{\alpha} = \frac{9}{5}h$$

$$\lambda_{\beta} = \frac{4}{3}h$$

$$\lambda_{\gamma} = \frac{25}{21}h$$

$$\lambda_{\delta} = \frac{9}{8}h$$

Длины волн были представлены в следующем виде:

$$\frac{9}{5} = \frac{3^2}{3^2 - 2^2}$$

$$\frac{4}{5} = \frac{16}{12} = \frac{4^2}{4^2 - 2^2}$$

$$\frac{25}{21} = \frac{5^2}{5^2 - 2^2}$$

$$\frac{9}{8} = \frac{36}{32} = \frac{6^2}{6^2 - 2^2}$$

Таким образом, формула для длины волны записывается в виде:

$$\lambda = h \frac{m^2}{m^2 - n^2} \quad h = 3645.6 \text{ \AA}$$

$$R = \frac{4}{H}$$

В 1893 году Зейман подумал о том, что не будет ли свет пламени, подверженный действию магнетизма испытывать какие-либо изменения. Он использовал пары натрия. Но он ничего не обнаружил. Два года спустя он повторил этот же эксперимент.

В 1897 году он обнаружил уширением двух d линий натрия. Паули ввел выражение для магнитного момента электрона в атоме водорода на самой нижней орбите в 1920 году:

$$\frac{lh}{4\pi ml}$$

В 1923 году Зоммерфельд и Ламдэ ввели понятие магнитного острова. Принцип запрета заключался в том, что два электрона с одинаковыми квантовыми числами не могут находиться на одной и той же орбите.

$$j = l + \frac{1}{2}$$

В 1981 году Комптон высказывал идею, что электрон — это элементарный магнит или миниатюрный гироскоп. Внутренний момент импульса электрона, обусловленный вращением электрона вокруг своей оси.

В рамках теории обобщенного углового момента возникают полу-целые числа $\frac{N}{2}$. Пространство векторов записывается в следующем виде:

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \quad \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$$
$$\frac{3}{4} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) h^2 \pm \frac{1}{2} h$$

Волновую функцию всегда можно разложить по базису:

$$\psi = \sum c_n \varphi_n$$

$$\psi \leftrightarrow \vec{c}$$

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \rightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Необходимо построить матрицу:

$$J \rightarrow S$$

$$S^2 = \frac{3}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$S_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$S_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$S_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$S_{\pm} = S_x \pm iS_y$$

$$S_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$S_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

Вводится следующий вектор:

$$\vec{S} = \frac{1}{2} \vec{\sigma}$$

$$\vec{\sigma} = \left\{ \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right\}$$

Лекция 22. Антиккоммутация и значения стационарного релятивистского уравнения

Волновое уравнение Дирака записывается в следующем виде:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H \Psi$$

При переходе к релятивизму необходимо записать релятивистский гамильтониан. Классическая функция Гамильтона для свободной частицы записывается в виде:

$$H = \sqrt{c^2 p^2 + m^2 c^4}$$

$$p^2 = \vec{p} \vec{p}$$

Соответствующий релятивистскому импульсу оператор записывается следующим образом:

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \sqrt{c^2 (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) + m^2 c^4} \Psi$$

$$-\frac{\hbar}{i} c \frac{\partial \Psi}{\partial ct} = c \sqrt{\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2 + m^2 c^2} \Psi$$

$$\left(\hat{p}_0 + \sqrt{\hat{p}_1^2 + \hat{p}_2^2 + \hat{p}_3^2 + m^2 c^2} \right) \Psi = 0$$

$$\hat{p}_k = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial X^k}$$

Необходимо извлечь корень:

$$\sqrt{\hat{p}_1^2 + \hat{p}_2^2 + \hat{p}_3^2 + m^2 c^2} = \alpha_1 p_z + \alpha_2 p_2 + \alpha_3 p_3 + \beta mc$$

$$\alpha_k^2 = \beta^2 = 1$$

$$\alpha_k \alpha_n + \alpha_n \alpha_k = 0$$

$$\alpha_n \beta \alpha_n = 0$$

Записывается коммутатор:

$$[\alpha_k \alpha_n] = \alpha_k \alpha_n - \alpha_n \alpha_k = 2\alpha_k \alpha_n$$

Матрицы должны быть эрмитовыми. Уравнение Шредингера записывается в следующем виде:

$$(p_0 + \alpha_1 p_z + \alpha_2 p_2 + \alpha_3 p_3 + \beta mc) \psi = 0$$

Необходимо требовать 3 условия: антикоммутиция, равенство единицы квадрата этих матриц и эрмитовость. Рассматривается задача на собственные значения для матрицы β :

$$\beta \vec{c} = \lambda \vec{c}$$

$$\beta^2 \vec{c} = \lambda^2 \vec{c}$$

$$\lambda = \pm 1$$

Матрица β выглядит следующим образом:

$$\beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\alpha_k \beta + \beta \alpha_k = 0$$

$$\alpha_k = \begin{pmatrix} 0 & a_k \\ a & 0 \end{pmatrix}$$

$$\alpha_k \alpha_n + \alpha_n \alpha_k = \emptyset$$

$$a_k a_n + a_n a_k = \emptyset$$

Необходимо получить явный вид этих матриц.

$$a_2^2 a_3 - a_3 a_2^2 = 0$$

Используя это тождество, можно записать следующее выражение:

$$a_2(a_2 a_3 - a_3 a_2) + (a_2 a_3 - a_3 a_2) a_2 = 0$$

$$a_2[a_2 a_3] + [a_2 a_3] a_2 = 0$$

Сравнение с соотношением антикоммутации:

$$a_1 a_2 + a_2 a_1 = 0$$

Следовательно, коммутационные соотношения записываются в следующем виде:

$$[a_2 a_3] = c_1 a_1$$

$$[a_3 a_1] = c_2 a_2$$

$$[a_1 a_2] = c_3 a_3$$

Записывается следующее соотношение:

$$\begin{aligned} a_1 a_{@} + a_2 a_1 &= 0 \\ a_1 \frac{1}{c^2} [a_3 a_1] + a_2 \frac{1}{c_1} [a_2 a_3] &= 0 = \\ = a_1 \frac{1}{c^2} (-2a_1 a_3) + a_2 \frac{1}{c_1} (2a_2 a_3) &= -\frac{2}{c^2} a_1^2 a_3 + \frac{2}{c_1} a_2^2 a_3 = 0 \rightarrow c_1 = c_2 \end{aligned}$$

Таким образом, соотношение коммутации выглядит следующим образом:

$$[a_2 a_3] = c a_1$$

$$[a_3 a_1] = c a_2$$

$$[a_1 a_2] = c a_3$$

Рассматривается следующее выражение:

$$a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 = a^2$$

Таким образом, записывается следующее соотношение:

$$[a^2, a_k] = 0$$

Теория обобщенного углового момента

Пусть есть 3 эрмитовых оператора: J_x, J_y, J_z . Коммутатор записывается в следующем виде:

$$[J_\alpha J_\beta] = iJ_\gamma \quad \alpha, \beta, \gamma = xyz, yzx, zxy$$

$$J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$$

$$[J^2, J_\alpha] = 0$$

Собственные значения:

$$c_3 J^2 = \frac{N}{2} \left(\frac{N}{2} + 1 \right)$$

$$c_3 J_z = -\frac{N}{2}, \dots, \frac{N}{2}$$

$$a_1 \rightarrow J_x$$

$$a_2 \rightarrow J_y$$

$$a_3 \rightarrow J_z$$

$$J_z \rightarrow \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$a_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Рассматриваются следующие соотношения для определения матрицы a_1 :

$$a_1 a_3 + a_3 a_1 = 0$$

$$J_x \rightarrow \frac{1}{2} a_1$$

$$a_1 = \begin{pmatrix} 0 & e^{i\varphi} \\ e^{-i\varphi} & 0 \end{pmatrix}$$

Аналогично:

$$J_y \rightarrow \frac{1}{2} a_2$$

$$a_2 = \begin{pmatrix} 0 & e^{i\chi} \\ e^{-i\chi} & 0 \end{pmatrix}$$

$$C = 2i$$

Антикоммутиационное соотношение для этих матриц записывается в следующем виде:

$$a_1 a_2 + a_2 a_1 = 0$$

$$\varphi - \chi = \frac{\pi}{2}$$

$$\varphi = 0$$

$$\chi = -\frac{\pi}{2}$$

Таким образом, получаются следующие результаты:

$$a_1 = \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$a_2 = \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

$$a_3 = \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Вектор оператора спина записывается следующим образом:

$$\hat{S} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \vec{\sigma} & 0 \\ 0 & \vec{\sigma} \end{pmatrix} \quad \vec{\sigma} = \{\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z\}$$

$$(p_0 + \alpha_1 p_1 + \alpha_2 p_2 + \alpha_3 p_3 + \beta mc) \psi = 0$$

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial ct}$$

В итоге получается следующее выражение:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H_D \psi$$

$$H_D = c\alpha \hat{p} + mc^2 \beta$$

Следовательно, волновая функция выглядит в следующем виде:

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix}$$

$$\alpha_{\hat{p}} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma}\vec{p} \\ \vec{\sigma}\vec{p} & 0 \end{pmatrix}$$

$$\vec{\sigma}\hat{p} = \sigma_x\hat{p}_x + \sigma_y\hat{p}_y + \sigma_z\hat{p}_z = \begin{pmatrix} \hat{p}_z & \hat{p}_x - i\hat{p}_y \\ \hat{p}_x + i\hat{p}_y & -\hat{p}_z \end{pmatrix}$$

$$f(t)\psi(\vec{r}) \quad ih\psi\frac{\partial f}{\partial t} = fH_D\psi$$

$$ih\psi f^{-1}\frac{\partial f}{\partial t} = H_D\psi$$

$$ih(\psi^+, \psi)f^{-1}\frac{\partial f}{\partial t} = (\psi^+, H_D\psi)$$

$$ihf^{-1}\frac{\partial f}{\partial t} = (\psi^+, \psi)^{-1}(\psi^+, H_D\psi) = E$$

$$(\psi^+, (H_D - E)\psi) = 0 \rightarrow H_D\psi = E\psi$$

$$f = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

Таким образом, переменные были разделены.

Лекция 23. Сложение моментов

Электрон в атоме водорода вращается вокруг ядра, что означает, что у него есть орбитальный угловой момент. У электрона так же есть внутренний угловой момент. Каждому механическому моменту соответствует магнитный момент. Магнитное поле взаимодействует с суммарным моментом. У системы частиц — векторная сумма всех угловых частиц. Рассматривается квантовая система. Пусть она состоит из двух подсистем, которые характеризуются соответствующими операторами моментов. Для классической системы записываются следующие выражения:

$$J^2 \left| \frac{N}{2}, \kappa \right\rangle = \frac{N}{2} \left(\frac{N}{2} + 1 \right) \left| \frac{N}{2}, \kappa \right\rangle$$

$$J_z \left| \frac{N}{2}, \kappa \right\rangle = \kappa \left| \frac{N}{2}, \kappa \right\rangle \quad \hbar = 1$$

$$\frac{N}{2} = j$$

$$\kappa = m = -j, \dots, j$$

Размерность пространства записывается в следующем виде:

$$\dim E = N + 1 = 2j + 1$$

Для квантовой системы записываются следующие выражения:

$$J_1^2 |j_1 m_1\rangle = j_1(j_1 + 1) |j_1 m_1\rangle$$

$$J_{1z} |j_1 m_1\rangle = m_1 |j_1 m_1\rangle$$

$$J_2^2 |j_2 m_2\rangle = j_2(j_2 + 1) |j_2 m_2\rangle$$

$$J_{2z} |j_2 m_2\rangle = m_2 |j_2 m_2\rangle$$

Предполагается, что эти подсистемы не взаимодействуют между собой, но коммутатор какой-то проекции имеет следующий вид:

$$[J_{1\alpha}, J_{2\alpha}] = 0$$

Следовательно, система характеризуется квантовыми числами, которые являются собственными числами всей системы: j_1, m_1, j_2, m_2 . Необходимо определить пространство, в котором находятся операторы с индексами 1 и 2. Пространство первой подсистемы:

$$\dim E_1 = 2j_1 + 1$$

Пространство второй подсистемы:

$$\dim E_2 = 2j_2 + 1$$

Квантовые числа j_1, j_2 фиксированы. Вводится тензорное произведение двух этих пространств:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \otimes \varepsilon_2$$

Элементами этого пространства являются каждая пара векторов: $\{|j_1 m_1\rangle, |j_2 m_2\rangle\}$. Размерность этого пространства записывается в следующем виде:

$$\dim \varepsilon = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$$

$$J_1^2 |m_1 m_2\rangle = j_1(j_1 + 1) |m_1 m_2\rangle$$

$$J_2^2 |m_1 m_2\rangle = j_2(j_2 + 1) |m_1 m_2\rangle$$

Соответствующие проекции записываются в следующем виде:

$$J_{iz} |m_1 m_2\rangle = m_i |m_1 m_2\rangle \quad i = 1, 2$$

Это представление называется несвязанным представлением. Необходимо определить связанное представление в этом же пространстве. Вводятся следующие операторы:

$$J_\alpha = J_{1\alpha} + J_{2\alpha} \quad \alpha = x, y, z$$

$$J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$$

$$[J_\alpha J_\beta] = iJ_\gamma \quad \alpha\beta\gamma = xyz, yzx, zyx$$

$$[J^2, J_\alpha] = 0$$

В силу этих коммутационных соотношений наблюдается теория обобщенного углового момента:

$$J^2 |jm\rangle = j(j+1) |jm\rangle$$

$$J_z |jm\rangle = m |jm\rangle \quad m = -j, \dots, j$$

Собственные вектора связанного представления являются собственными векторами для операторов:

$$J_i^2 |jm\rangle = j_i(j_i + 1) |jm\rangle \quad i = 1, 2$$

Достаточно доказать следующее:

$$[J_1^2, J^2] = [J_1^2, J_x^2 + J_y^2 + J_z^2]$$

$$[J_1^2 J_x^2] = [J_1^2 J_x] J_x + J_x [J_1^2 J_x]$$

$$[J_1^2, J_{1x} + J_{2x}] = [J_1^2 J_{1x}] = -[J_{1x} J_1^2] = -([J_{1x}, J_{1y}^2] + [J_{1x}, J_{1z}^2])$$

Базисный вектор из пространства \mathcal{E} :

$$|jm\rangle = \sum_{m_1 m_2} (j_1 j_2 m_1 m_2 | jm) |m_1 m_2\rangle$$

$$J_z = J_{1z} + J_{2z}$$

$$m |jm\rangle = \sum_{m_1 m_2} (j_1 j_2 m_1 m_2 | jm) (m_1 + m_2) |m_1 m_2\rangle$$

$$m|jm\rangle = \sum_{m_1 m_2} (j_1 j_2 m_1 m_2 |jm)m |m_1 m_2\rangle$$

$$m = m_1 + m_2 \quad m_1 = -j_1, \dots, j_1 \quad m_2 = -j_2, \dots, j_2$$

Необходимо определить j .

$$m_1 = m_{1max} = j_1$$

$$m_2 = m_{2max} = j_2$$

$$m = m_{max} = j_1 + j_2$$

Базисные вектора несвязанного представления $|m_1 m_2\rangle$ записываются в следующем виде:

$$|j_1 j_2\rangle$$

$$|j_1 - 1, j_2\rangle \quad |j_2, j_2 - 1\rangle$$

$$|j_1 - 2, j_2\rangle \quad |j_1 - 1, j_2 - 1\rangle \quad |j_1 - 2, j_2 - 1\rangle$$

Базисные вектора связанного представления $|jm\rangle$ записываются в следующем виде:

$$|j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle$$

$$|j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle \quad |j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle$$

$$|j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 2\rangle \quad |j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 2\rangle \quad |j_1 + j_2 - 2, j_1 + j_2 - 2\rangle$$

Пример 24.1. Базисные вектора несвязанного представления $|m_1 m_2\rangle$ при $j_1 = j_2 = 1$ записываются в следующем виде :

$$|1 1\rangle$$

$$|0 1\rangle \quad |1 0\rangle$$

$$|1 -1\rangle \quad |0 0\rangle \quad |-1 1\rangle$$

$$\begin{aligned} &|0, -1\rangle \quad |-1, 0\rangle \\ &|-1, -1\rangle \end{aligned}$$

Базисные вектора связанного представления $|jm\rangle$ при $j_1 = j_2 = 1$ записываются в следующем виде:

$$\begin{aligned} &|2, 2\rangle \\ &|2, 1\rangle \quad |1, 1\rangle \\ &|2, 0\rangle \quad |1, 0\rangle \quad |0, 0\rangle \\ &|2, -1\rangle \quad |1, -1\rangle \\ &|2, -2\rangle \end{aligned}$$

Размерность пространства \mathcal{E} записывается в виде:

$$(2j_1 + 1)(2j_2 + 1) = \sum_{j=j_{\min}}^{j_1+j_2} (2j + 1)$$
$$j_{\min} \leq j \leq j_{\max} = j_1 + j_2$$

Таким образом, получается следующее выражение:

$$j_{\min} = j_1 - j_2$$

Лекция 24. Вектор спина

Если есть две подсистемы с угловыми моментами, то они характеризуются следующим образом: $j_1 m_1$; $j_2 m_2$. При их сложении получается следующее выражение:

$$jm$$

$$m = m_1 + m_2 \quad j_1 - j_2 \leq j \leq j_1 + j_2$$

$$m_{max} = j_1 + j_2 \quad j = j_1 + j_2$$

Размерность этого пространства имеет следующее значение:

$$2(j_1 + j_2) + 1$$

$$(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$$

Пусть есть 2 спина. Необходимо их сложить:

$$j_1 = \frac{1}{2} \quad m_1 = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$$

$$j_2 = \frac{1}{2} \quad m_2 = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$$

Таким образом, базисные вектора записываются в следующем виде:

$$|m_1 m_1 \rangle: \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle \left| -\frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \left| -\frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle$$

Максимальное значение m определяется следующим образом:

$$m = 1, 0, -1$$

Соответствующее значение j :

$$j = 1, 0$$

Базисные вектора несвязанного представления $|m_1 m_2 \rangle$ записываются в следующем виде:

$$\left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$\begin{aligned} & \left| \frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} \right\rangle \quad \left| -\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \right\rangle \\ & \left| -\frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} \right\rangle \end{aligned}$$

Базисные вектора связанного представления $|jm\rangle$ записываются в следующем виде:

$$\begin{aligned} & \langle 1 \ 1 \rangle \\ & |1 \ 0\rangle \quad |0 \ 0\rangle \\ & |1 \ -1\rangle \end{aligned}$$

Разложение записывается в следующем виде:

$$\begin{aligned} |jm\rangle &= \sum_{m_1 m_2} (j_1 j_2 m_1 m_2 | jm) |m_1 m_2\rangle \\ |1 \ 0\rangle_c &= \alpha \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_H + \beta \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_H \end{aligned}$$

Необходимо определить α и β . Базисные вектора несвязанного представления $|m_1 m_2\rangle$ при $j_1 = j_2 = 1$ записываются в следующем виде :

$$\begin{aligned} & |1 \ 1\rangle \\ & |0 \ 1\rangle \quad |1 \ 0\rangle \end{aligned}$$

Базисные вектора связанного представления $|jm\rangle$ при $j_1 = j_2 = 1$ записываются в следующем виде:

$$\begin{aligned} & |2, 2\rangle \\ & |2, 1\rangle \quad |1, 1\rangle \end{aligned}$$

Вектор связанного представления можно представить в виде линейной комбинации двух векторов несвязанного представления:

$$|2 \ 1\rangle_c = \alpha |1 \ 0\rangle_H + \beta |0 \ 1\rangle$$

Необходимо использовать операторы рождения и уничтожения, которые повышают или понижают магнитное квантовое число.

$$J_- |2 \ 2\rangle_c = C^- |2 \ 1\rangle_c = \sqrt{2(2+1) - 2(2-1)} |2 \ 1\rangle_c$$

Общая формула записывается в следующем виде:

$$\left| \frac{N}{2} \kappa \right\rangle \quad C^{\pm} = \sqrt{\frac{N}{2} \left(\frac{N}{2} + 1 \right) - \kappa(\pm 1)}$$

$$|2 \ 1 \rangle_c = \frac{1}{2} J^- |2 \ 2 \rangle_c$$

$$J_- = J_{1-} + J_{2-}$$

$$|2 \ 1 \rangle_c = \frac{1}{2} (J_{1-} + J_{2-}) |1 \ 1 \rangle_H = \frac{1}{2} (C^- |0 \ 1 \rangle + H + C^- |1 \ 0 \rangle)_H =$$

$$= |2 \ 1 \rangle_c = \frac{1}{\sqrt{2}} |0 \ 1 \rangle_H + \frac{1}{\sqrt{2}} |1 \ 0 \rangle_H$$

Таким образом, были получены коэффициенты α и β .

Спин электрона и его направление

Вектор спина записывается в следующем виде:

$$\vec{S} = \frac{h}{2} \vec{\sigma} \quad \vec{\sigma} = \{\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z\}$$

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Матрицы Паули обладают следующими свойствами:

1)

$$\sigma_{\alpha}^2 = 1 (\alpha = x, y, z)$$

2) эрмитовость

3) унитарность

4) антикоммутиция

5)

$$[\sigma_\alpha, \sigma_\beta] = i\sigma_\gamma$$

Формула для орбитального углового момента записывается в следующем виде:

$$\vec{\mu} = g\mu_0 h \vec{l}$$

рассматривается теорема максимальной проекции спина. Пусть есть два базисных вектора:

$$a \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle + b \left| \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle$$

$$a^2 + b^2 = 1$$

Выбирается представление:

$$\chi = a \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \end{vmatrix} + b \begin{vmatrix} 0 \\ 1 \end{vmatrix}$$

В общем виде выражение записывается в следующем виде:

$$\begin{vmatrix} e^{i\alpha} \cos \delta \\ e^{i\beta} \sin \delta \end{vmatrix} \rightarrow \begin{vmatrix} \cos \delta \\ e^{i\gamma} \sin \delta \end{vmatrix} = |\chi\rangle \quad \gamma = \beta - \alpha$$

χ — вектор, определяющий произвольное состояние спина. Направление в трехмерном пространстве задается следующим образом:

$$\vec{n} = \{\cos \varphi \sin \theta, \sin \varphi \sin \theta, \cos \theta\}$$

$$\vec{S}\vec{n} = S_n = \frac{h}{2} (\sigma_x n_x + \sigma_y n_y + \sigma_z n_z) = \begin{pmatrix} \cos \theta & e^{-i\varphi} \sin \theta \\ e^{i\varphi} \sin \theta & -\cos \theta \end{pmatrix}$$

$$S_n |X_{\frac{1}{2}}\rangle = \frac{h}{2} |\chi_{\frac{1}{2}}\rangle$$

$$|X_{\frac{1}{2}}\rangle = \begin{vmatrix} \cos \delta \\ e^{i\gamma} \sin \delta \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ e^{i\varphi} \sin \frac{\theta}{2} \end{vmatrix}$$

Рассматривается прямое утверждение:

$$\vec{n} \rightarrow \gamma = \varphi$$

$$\delta = \frac{\theta}{2}$$

Рассматривается обратное утверждение:

$$\{\gamma, \delta\} \rightarrow \vec{n} \quad \varphi = \gamma$$

$$\theta = 2\delta$$

Таким образом, теорема доказана в обе стороны. Рассматривается первый пример:

$$\vec{n} = n_z$$

$$|X_{\frac{1}{2}}\rangle = \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \end{vmatrix}$$

$$\bar{S}_x = \langle \kappa | S_x | \kappa \rangle = \frac{h}{2} \langle X | \sigma_x | X \rangle = \frac{h}{2} \sin 2\delta \cos \gamma$$

$$\bar{S}_y = \langle \kappa | S_y | \kappa \rangle = \frac{h}{2} \langle \kappa | \sigma_y | \kappa \rangle = \frac{h}{2} \sin 2\delta \sin \gamma$$

$$\bar{S}_z = \langle \kappa | S_z | \kappa \rangle = \frac{h}{2} \langle \kappa | \sigma_z | \kappa \rangle = \frac{h}{2} \cos 2\delta$$

$$\vec{n} = \vec{n}_z: \bar{S}_x = \bar{S}_y = 0 \quad \bar{S}_z = \frac{h}{2}$$

Необходимо найти дисперсию:

$$\Delta S_x = \sqrt{(S_x - \bar{S}_x)^2} = \sqrt{\bar{S}_x^2}$$

$$\bar{S}_x^2 = \frac{h^2}{4} \langle \kappa | \sigma_x^2 | \kappa \rangle = \frac{h^2}{4} (1 \ 0) \sigma_x^2 \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \end{vmatrix} = \frac{h^2}{4}$$

$$\sqrt{(S_x - \bar{S}_x)^2} = 0$$

Пусть:

$$\vec{n} = \vec{n}_x \left(\theta = \frac{\pi}{2}, 0 \right)$$

$$\sigma_x = \frac{h}{2}$$

$$\bar{S}_1 = \bar{S}_2 = 0$$

$$\Delta S_x = 0$$

$$\Delta \bar{S}_y = \Delta \bar{S}_z = \frac{h}{2}$$

Лекция 25. Квантование твердого тела

Если рассматривается система, которая состоит из двух разных частиц, то достаточной разумной моделью будет являться такая модель, когда тяжелая частица является неподвижной, а легкие частицы движутся вокруг тяжелой частицы под действием Кулоновских сил. Электронное уравнение Шредингера записывается в следующем виде:

$$H_e \psi_e = E_e \cdot \psi_e$$

$$\psi_e = \psi_e(\cdot; \vec{R})$$

$$E_e = E_e(\vec{R})$$

Расстояние меняется на другую величину:

$$R \rightarrow R + \delta R$$

В результате получается значение этой электронной энергии в зависимости от меж-ядерного расстояния.

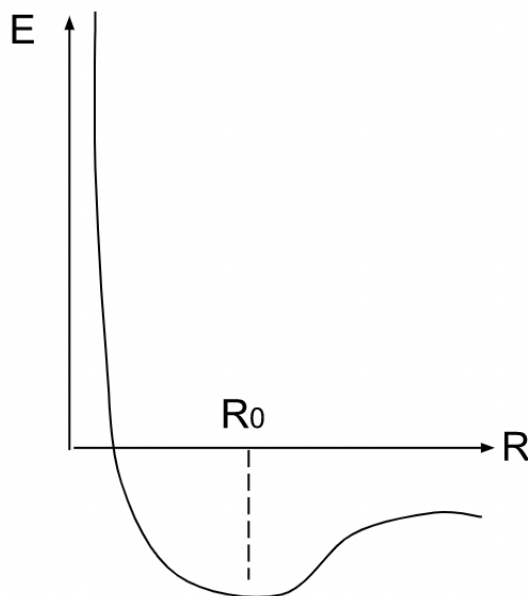


Рис. 26.1. Значение электронной энергии в зависимости от меж-ядерного расстояния

Записывается радиальное уравнение:

$$\left(\frac{1}{2\mu} p_R^2 + \frac{L^2}{2\mu R^2} + U(R) \right) \psi_n = E \psi_n$$

Рассматривается ситуация, когда движение от положения равновесия не велико:

$$L^2 \approx \hbar^2 l(l+1) \quad \frac{1}{2\mu R_0^2} = B$$

Энергетический спектр вращательного движения двухатомной молекулы записывается в следующем виде:

$$E_{rot} = B \hbar^2 l(l+1)$$

Если имеется многоатомная молекула, то очевидно спектр будет другим, но на самом деле из классической механики можно расклассифицировать все мыслимые. Функция Гамильтона выгладит следующим образом:

$$\frac{1}{2I_{xx}} J_x^2 + \frac{1}{2I_{yy}} J_y^2 + \frac{1}{2I_{zz}} J_z^2$$
$$H = A J_x^2 + B J_y^2 + C J_z^2$$

Гамильтониан сферический волчок записывается в следующем виде:

$$H = B J^2$$

Собственные значения:

$$B \hbar^2 j(j+1)$$

Записывается коммутатор:

$$[J_x, J_y] = -i J_z$$

Рассматривается следующее тождество:

$$(\vec{a} \cdot \vec{J})(\vec{b} \cdot \vec{J}) - (\vec{b} \cdot \vec{J})(\vec{a} \cdot \vec{J}) = -i \vec{J} \cdot (\vec{a} \times \vec{b})$$

\vec{a} и \vec{b} — любые вектора, характеризующие твердое тело. \vec{J} — угловой момент.

$$[\vec{a} \cdot \vec{b}] = 0$$

Пусть:

$$\vec{a} = n_x$$

$$\vec{b} = \vec{n}_y$$

Тогда:

$$(\vec{a} \times \vec{b}) = \vec{n}_z$$

$$J_x J_y - J_y J_x = -i J_z$$

Рассматривается симметричный волчок:

$$A = B \neq C$$

Тогда Гамильтониан записывается в следующем виде:

$$H = B J^2 + (C - B) J_z^2$$

Таким образом, спектр записывается в следующем виде:

$$E = B h^2 j(j+1) + (C - B) h m^2 \quad m = -j, \dots, j$$

Рассматривается асимметричный волчок:

$$A \neq B \neq C$$

Точного решения при асимметричном волчке не существует.

$$f = f(J_z, J_{\pm}) \quad \dim E = 2j + 1$$

Следовательно, собственное значение этого Гамильтониана будет некоторая линейная комбинация из собственных векторов оператора:

$$\sum_{m=-j}^{+j} C_m |jm\rangle$$

Элементы теории представления

Импульсное представление:

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(p) e^{\frac{i}{\hbar} px} dp$$

Обратное преобразование Фурье записывается в следующем виде:

$$\Phi(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x) e^{-\frac{i}{\hbar} px} dx$$

Это позволяет ввести импульсно волновую функцию. Теорема Парсеваля записывается в следующем виде:

$$(\Psi_1, \Psi_2) = (\Phi_1, \Phi_2)$$

Рассматривается следующее линейное соответствие:

$$\Phi \rightarrow \Psi$$

$$\Psi \rightarrow \Phi$$

В силу линейного соответствия:

$$\Psi = P\Phi$$

$$\Phi = P^{-1}\Psi$$

$$(\Psi, \Psi) = (P\Phi, P\Phi) = (\Phi, F^+ F\Phi) = (\Phi, \Phi)$$

Следовательно, получается следующее соотношение:

$$(\Psi_1, \Psi_2) = (\Phi_1, \Phi_2) \rightarrow F^+ F = 1$$

Пусть волновая функция разложена следующим образом:

$$\psi = \sum_n c_n \varphi_n$$

$$\vec{c} \rightarrow \psi$$

$$\psi \rightarrow \vec{c}$$

Вводится следующий оператор:

$$(\psi, \psi) = (\vec{c}, \vec{c}) = \sum_n |c_n|^2$$

Предполагается, что имеются следующие функции: Ψ и Ψ' . Между ними устанавливается связь:

$$\Psi' = S\Psi$$

$$S^+ = S^{-1}$$

В силу унитарности этого оператора уравнение Парсеваля записывается в следующем виде:

$$(\Psi, \Psi) = (\Psi', \Psi')$$

Пусть в не штрихованном представлении имеется функция:

$$\Psi_2 = A\Psi_1$$

$$\Psi'_2 = A'\Psi'_1$$

Необходимо определить A' .

$$S\Psi_2 = A'S\Psi_1$$

$$S^+S\Psi_2 = S^+A'S\Psi_1$$

$$\Psi_2 = S^+A'S\Psi_1$$

$$S^+A'S = A$$

Таким образом:

$$A' = SAS^+$$

Пусть:

$$AB = C$$

Необходимо найти следующее:

$$A'B' \stackrel{?}{=} C'$$
$$SaS^+SBS^+ = SABS^+ = SCS' = C'$$

Следовательно, если есть коммутатор:

$$[AB] = C$$
$$[A'B'] = C'$$

Таким образом, все операторные соотношения ковариантны.

Рассматривается среднее значение. Пусть есть некая физическая величина:

$$F \rightarrow A : \bar{F} = (\Psi, A\Psi)$$

Применяется смена представления:

$$F \rightarrow A : \bar{F} = (\Psi, A\Psi) = (S^+\Psi', S^+A'SS^+\Psi') = (\Psi', SS^+A'SS^+\Psi') = (\Psi', A'\Psi')$$

ЭВОЛЮЦИЯ КВАНТОВОЙ СИСТЕМЫ

Эволюция квантовой системы — это то, что происходит с системой с течением времени, если известно состояние системы в начальный момент времени. Состояние квантовой системы полностью определяется ее волновой функцией. Необходимо определить следующее:

$$\Psi(t_0) \rightarrow \Psi(t)$$
$$C_1\Psi_1(t_0) + C_2\Psi_2(t_0) \rightarrow C_1\Psi_1(t) + C_2\Psi_2(t)$$
$$\Psi(t) = U\Psi(t_0)$$

Оператор U является линейным. Плотность вероятности не изменяется со временем:

$$(\Psi(t), \Psi(t)) = (\Psi(t_0), \Psi(t_0))$$
$$(U\Psi(t_0), U\Psi(t_0)) = (\Psi(t_0), \Psi(t_0))$$
$$(\Psi(t_0), U^+U\Psi(t_0)) = (\Psi(t_0), \Psi(t_0))$$

Следовательно, оператор U является унитарным:

$$U^+U = 1$$



ХИМИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ