Оглядова лекція з квантової механіки

В програмі кваліфікаційного іспиту є 14 питань за квантової механіки. Де знайти відповіді?

[1] Левич В.Г., Вдовин Ю.А., Мямлин В.А. Курс теоретической физики. Т. 2. - М.: Физматгиз, 1971. - 936 с.

[2] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика.-М.: Наука, 1989.-768 с.

1. Оператор Гамільтона. Стаціонарні стани. **[1], §27, 28.**
2. Густина потоку ймовірності. **[1], § 7.**
3. Диференціювання операторів за часом. Інтеграли руху. Повний набір фізичних величин. **[1], § 31, 32, стор. 89.**
4. Правила квантування Бора-Зоммерфельда. **[1], § 39-41.**
5. Стаціонарна теорія збурень. **[1], § 53, 54.**
6. Теорія нестаціонарних збурень, квантові переходи. **[1], § 55, 56.**
7. Рух частинки в кулонівському полі. Випадкове виродження. **[1], § 38, [2], § 36.**
8. Рівняння Паулі. Спіновий магнітний момент. **[1], § 63.**
9. Хвильові функції систем бозонів та ферміонів. **[1], § 64, 65.**
10. Хвильова функція двохчастинкової системи. Обмінна взаємодія. **[1], § 66, 67, 79.**
11. Електрон у магнітному полі. Рівні Ландау. **[2], § 112.**
12. Вторинне квантування систем бозонів і ферміонів. **[1], § 89.**
13. Ширина спектральних ліній і час життя збуджених станів. Спонтанне та вимушене випромінювання. **[1], § 109, 103.**
14. Квантування поля випромінювання. Взаємодія випромінювання з електроном. **[1], § 101, 102.**

Деякі важливі визначення та формули

Два важливих приклади скалярних добутків

Евклідів простір впорядкованих числових послідовностей K_n.

$$(f,g)=\sum_{i=1}^{n} f_i^* g_i.$$

Має розмірність *n*. Його ортонормований базис:

$$(e_i,e_k)=\delta_{ik}=\begin{cases}1, i=k;\\ 0, i\neq k;\end{cases} \quad i,k=1,2,...n.$$

Гільбертов простір – це нескінченновимірний евклідів простір. Позначається, як $\mathbf{L}^2$.
Це простір функцій квадратично інтегрованих на дійсній осі $-\infty<x<\infty$

$$(\varphi,\psi)=\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi^*(x)\psi(x)dx; \quad (\varphi,\varphi)=\int_{-\infty}^{+\infty}|\varphi(x)|^2\,dx<\infty.$$

Поняття повної системи функцій для нескінченновимірних просторів (узагальнення поняття базису): це система функцій, по якій довільну функцію, яка належить даному простору, можна розкласти в ряд Фур'є.

Визначення лінійного оператора $\hat{L}(\alpha f+\beta g)=\alpha\hat{L}f+\beta\hat{L}g$. Лінійність операторів квантової механіки забезпечує виконання принципу суперпозиції.

Дії з операторами

1. Одиничний оператор: $\hat{1}=1; \quad \hat{1}f=1\cdot f=f,$

нульовий оператор: $\hat{0}=0; \quad \hat{0}f=0\cdot f=0.$

2. Сума операторів:

$$(\hat{A}+\hat{B})\psi=\hat{A}\psi+\hat{B}\psi=\hat{B}\psi+\hat{A}\psi=(\hat{B}+\hat{A})\psi; \quad \hat{A}+\hat{B}=\hat{B}+\hat{A}.$$

3. Добуток операторів:

$$\hat{A}\hat{B}\psi=\hat{A}(\hat{B}\psi); \quad \hat{B}\hat{A}\psi=\hat{B}(\hat{A}\psi); \quad \hat{A}\hat{B}\neq\hat{B}\hat{A}!$$

4. Комутатор двох операторів: $[\hat{A},\hat{B}]=\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A},$

і антикомутатор: $[\hat{A},\hat{B}]_+=\hat{A}\hat{B}+\hat{B}\hat{A}.$

5. Обернений оператор: $\hat{A}^{-1}\hat{A}=\hat{A}\hat{A}^{-1}=1.$

Нормальний оператор – оператор, що має обернений, який комутирує з вихідним оператором: $[\hat{A}^{-1},\hat{A}]=0.$

Оператор, обернений до добутку операторів: $\hat{A}$ та $\hat{B}$

$$(\hat{A}\hat{B})^{-1}=\hat{B}^{-1}\hat{A}^{-1}.$$

6. Визначення ермітово спряженого оператора:

$$(\varphi,\hat{A}\psi)=(\psi,\hat{A}^{\dagger}\varphi)^*=(\hat{A}^{\dagger}\varphi,\psi).$$

З самого визначення ермітово спряженого оператора випливає, що:

$$(\hat{L}^{\dagger})^{\dagger}=\hat{L}; \quad (\alpha\hat{L})^{\dagger}=\alpha^*\hat{L}^{\dagger}; \quad (\hat{A}\hat{B})^{\dagger}=\hat{B}^{\dagger}\hat{A}^{\dagger}.$$

Матриця ермітово спряженого оператора – це транспонована комплексно спряжена матриця $(A^{\dagger})_{ik}=A_{ki}^*$

Аналогічно для ядра довільного оператора: $L^{\dagger}(x,x')=L^{*}(x',x)$.

7. Визначення ермітового (самоспряженого) оператора: $\hat{L}^{\dagger}=\hat{L}$. Антиермітов оператор: $\hat{L}^{\dagger}=-\hat{L}$.

Будь-який оператор можна представити у вигляді суми ермітової та антиермітової частин

$$\hat{A}=\hat{M}+i\hat{N};\quad \hat{M}=\frac{1}{2}\left(\hat{A}+\hat{A}^{\dagger}\right);\quad \hat{N}=\frac{i}{2}\left(\hat{A}^{\dagger}-\hat{A}\right).$$

Матриця ермітового оператора має дійсні елементи по головній діагоналі, а всі інші елементи задовольняють рівності $L_{ki}=L_{ik}^{*}$.

Для ядра ермітового оператора виконується співвідношення $L(x,x')=L^{*}(x',x)$.

8. Визначення унітарного оператора $\hat{U}^{\dagger}\hat{U}=\hat{U}\hat{U}^{\dagger}=1, \hat{U}^{-1}=\hat{U}^{\dagger}$.

Для унітарних матриць виконується співвідношення

$$(\hat{U}^{\dagger})_{ik}\hat{U}_{kl}=U_{ki}^{*}U_{kl}=\delta_{il};\quad U_{ik}^{*}U_{lk}=\delta_{il}\ -$$

сума добутків різних рядків (стовпців) дорівнює 0, а сума квадратів модулів елементів одного рядка (стовпця) дорівнює 1. Визначник унітарної матриці $|\,\mathrm{Det}\hat{U}\,|=1$.

9. Рівняння на власні функції (ВФ) і власні значення (ВЗ)

$$\hat{A}\psi=\lambda\psi$$

9.1. Властивості ВЗ і ВФ ермітового оператора. ВЗ – дійсні, ВФ ортонормовані. Наведемо доказ.

$$\hat{L}\psi_n=\lambda_n\psi_n;\quad \hat{L}\psi_m=\lambda_m\psi_m;$$

$$(\psi_m,\hat{L}\psi_n)=(\psi_n,\hat{L}\psi_m)^{*};\quad (\psi_m,\lambda_n\psi_n)=(\psi_n,\lambda_m\psi_m)^{*};$$

$$\lambda_n(\psi_m,\psi_n)=\lambda_m^{\ *}(\psi_m,\psi_n);\quad (\lambda_n-\lambda_m^{\ *})(\psi_m,\psi_n)=0;$$

$$m=n,\quad (\psi_n,\psi_n)>0,\Rightarrow \lambda_n=\lambda_n^{\ *};$$

$$m\neq n, \lambda_n-\lambda_m\neq 0,\quad (\lambda_n-\lambda_m)(\psi_m,\psi_n)=0,\Rightarrow (\psi_m,\psi_n)=0.$$

З урахуванням нормування на одиницю маємо ортонормовану систему власних функцій $(\psi_m,\psi_n)=\delta_{mn}$. Умова ортонормування – це умова повноти системи функцій.

Гіпотеза де Бройля: руху вільної частинки з енергією ε та імпульсом $\vec{p}$ зіставляється плоска монохроматична хвиля з частотою ω й хвильовим вектором $\vec{k}$:

$$\begin{cases}\varepsilon=\hbar\omega;\\ \vec{p}=\hbar\vec{k};\end{cases}\quad \psi(\vec{r},t)=Ae^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\vec{r}-\varepsilon t)}.$$

$\psi(\vec{r},t)$ – хвильова функція частинки. По припущенню де Бройля довжина хвилі , яка зіставляється частинці, визначається так само, як і для електромагнітних хвиль

$$\lambda_D=\frac{2\pi\hbar}{p}=\frac{h}{p}.$$

Хвильова функція. Статистичне трактування хвильової функції

Квантовій частинці зіставляється деяке хвильове поле (хвильовий процес), який описується, загалом кажучи, комплексною функцією. Цю функцію називають хвильовою функцією та позначають зазвичай $\psi(\vec{r},t)$. В 1926 році німецький фізик Макс Борн запропонував статистичне трактування хвильової функції (ХФ):

$$dW \sim |\psi(\vec{r},t)|^2\, dV.$$

Квадрат модуля ХФ пропорційний імовірності виявити частинку в елементі об'єму dV в момент часу *t*. Сама ж ХФ фізичного змісту не має. Якщо нормувати ХФ на одиницю $\int |\psi(\vec{r},t)|^2\, dV = 1$, то

$$dW = |\psi(\vec{r},t)|^2\, dV.$$

Щільність імовірності (розподіл імовірності по координатах, partition function) – це

$$\rho(\vec{r},t) = |\psi(\vec{r},t)|^2 .$$

Імовірність виявити частинку в кінцевому об'ємі *V* у момент *t* визначається, як

$$W(V) = \int_V |\psi(\vec{r},t)|^2\, dV.$$

ХФ визначається з точністю до фазового множника $e^{i\alpha}$ – $\psi(\vec{r},t)$ та $e^{i\alpha}\psi(\vec{r},t)$ описують один й той самий квантовий стан (має фізичний сенс тільки квадрат модуля ХФ!)

Узагальнимо поняття ХФ на багаточастинкову систему – $\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,...,\vec{r}_N,t)$. Квантовій системі з багатьма ступенями свободи зіставляється одна ХФ! Статистичне трактування

$$dW = |\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,...,\vec{r}_N,t)|^2\, dV_1 dV_2 ... dV_N;$$

$$dW(\vec{r}_1,t) = dV_1 \int |\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,...,\vec{r}_N,t)|^2_1\, dV_2 ... dV_N;$$

ХФ системи невзаємодіючих частинок – добуток одночастинкових ХФ.

Для ХФ, заданої в узагальнених координатах з *N* ступенями свободи, маємо

$$dW = |\psi(q_1,q_2,...,q_N,t)|^2\, dq_1 dq_2 ... dq_N; \int |\psi(q_1,q_2,...,q_N,t)|^2\, dq_1 dq_2 ... dq_N = 1$$

Принцип суперпозиції:

Якщо квантова система може перебувати в станах із ХФ $\psi_1,\psi_2,...,\psi_N$, то ХФ, що є лінійною комбінацією (суперпозицією) ХФ $\psi_1,\psi_2,...,\psi_N$ вигляду $\psi = \sum_{i=1}^{N} C_i \psi_i$ також є ХФ, що описує один з можливих станів квантової системи. Принцип суперпозиції означає, що диференціальне рівняння квантової механіки – лінійне. Окремим випадком застосування принципу суперпозиції є розклад довільної функції на плоскі монохроматичні хвилі. Плоска хвиля з певним імпульсом і енергією

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r},t) = A(\vec{p})e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\vec{r}-\varepsilon t)}$$

Загальний вид розв'язку хвильового рівняння – це суперпозиція пласких монохроматичних хвиль із усіма можливими значеннями хвильового вектору $\vec{k} = \vec{p}/\hbar$:

$$\psi(\vec{r},t) = \int A(\vec{p})e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\vec{r}-\varepsilon t)} d^3\vec{p}$$

Це теж ХФ вільної частинки, але такої, що не має певного значення імпульсу. З математичної точки зору – це перетворення Фур'є (інтеграл Фур'є). Обернене перетворення Фур'є визначає амплітуди

$$A(\vec{p},t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int\psi(\vec{r},t)e^{-\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\vec{r}-\varepsilon t)}d^3\vec{r}$$

Перетворення Фур'є можна записати симетрично

$$\psi(\vec{r},t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int C(\vec{p})e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\vec{r}-\varepsilon t)}d^3\vec{p};\, C(\vec{p},t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int\psi(\vec{r},t)e^{-\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\vec{r}-\varepsilon t)}d^3\vec{r}.$$

Кожній квантовомеханічній величині A ставиться у відповідність ермітов оператор $\hat{A}$. Спектр оператора $\hat{A}$ – це спектр усіх можливих (вимірюваних) значень фізичної (квантовомеханічної) величини A.

Власні функції (ВФ) ψ_A оператора $\hat{A}\left(\hat{A}\psi_A=A\psi_A\right)$ – це ВФ системи в стані, у якому фізична величина A має дане значення A.

Імовірність результату вимірювань

Нехай квантова система описується хвильовою функцією $\psi(x)$ у координатному зображенні. Імовірність отримати при вимірюванні координату x в інтервалі $x, x+dx$ дорівнює

$$dW=|\psi(x)|^2\,dx;\quad \rho(x,t)=\frac{dW}{dx}=|\psi(x)|^2.$$

У дискретному зображенні ВФ оператора $\hat{L}$ хвильова функція – це набір коефіцієнтів $\{C_n\}, \psi(x)=\sum_n C_n\psi_n(x)$. Імовірність одержати при вимірюванні власне значення λ_n:

$$W_n=|\mathrm{C}_n|^2.$$

Нагадаємо, що $\sum_n |C_n|^2=1$ – умова нормування на одиницю.

У безперервному зображенні імовірність одержати при вимірювання фізичну величину λ в інтервалі $\lambda, \lambda+d\lambda$

$$dW=|C(\lambda)|^2\,d\lambda.$$

Середні значення фізичних величин

Використовуємо звичайне визначення середнього значення з теорії ймовірностей

$$\hat{L}\psi_n=\lambda_n\psi_n;\quad \psi(x)=\sum_n C_n\psi_n(x);\quad W_n=|C_n|^2;$$

$$\bar{L}=\sum_n\lambda_n W_n=\sum_n\lambda_n|C_n|^2=\sum_n\lambda_n C_n C_n^*$$

$$C_n=(\psi_n,\psi),\quad \mathrm{C}_n^*=(\psi,\psi_n);\quad \bar{L}=\sum_n\lambda_n C_n(\psi,\psi_n)=\sum_n C_n(\psi,\lambda_n\psi_n)$$

$$=\sum_n C_n(\psi,\hat{L}\psi_n)==(\psi,\sum_n\hat{L}C_n\psi_n)=(\psi,\hat{L}\sum_n C_n\psi_n);$$

$$\bar{L}=(\psi,\hat{L}\psi).$$

«ПРИНЦИПИ» КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ

Принцип відповідності (Н.Бор, 1923). Це третій постулат Бора

При "$h \to 0$" закони та співвідношення квантової механіки переходять у закони й співвідношення класичної механіки. Цей принцип використовується для знаходження квантових аналогів класичних величин.

Принцип доповнюваності (Н.Бор, 1927)

Сформульований Бором в 1927 році. Відповідно до принципу доповнюваності хвильовий та корпускулярний описи мікропроцесів не виключають і не замінюють, а доповнюють один одного. Для формування уяви про мікрооб'єкт необхідний синтез цих двох описів.

Принцип суперпозиції (вже сформулювали вище)

Якщо квантова система може перебувати в станах із ХФ $\psi_1, \psi_2, ..., \psi_N$, то ХФ, що є лінійною комбінацією (суперпозицією) ХФ $\psi_1, \psi_2, ..., \psi_N$ вигляду $\psi = \sum_{i=1}^{N} C_i \psi_i$ також є ХФ, що описує один з можливих станів квантової системи. Принцип суперпозиції означає, що диференціальне рівняння квантової механіки – лінійне.

Принцип причинності у квантовій механіці

Ми вивчаємо властивості мікрочастинок за допомогою макроскопічних приладів. Опис мікрочастинок повинний хоча б частково включати класичні поняття. Вплив приладу принципово не може бути зроблене малим, а результат взаємодії приладу з електроном (при дифракції) однозначним. Можна лише говорити про ймовірність того або іншого значення імпульсу електрона після проходження їм щілини. Можна говорити тільки про ймовірність того або іншого результату вимірювання. Така природа мікрочастинок: поведінка мікрочастинок характеризується статистичними закономірностями.

Поведінка окремої частинки, а не тільки ансамблю частинок підкоряється статистичним закономірностям!

Сформулюємо **закон причинності** математично. Нехай відомий квантовий стан частинки в початковий момент часу $t = t_0$, тобто відома її хвильова функція (ХФ) $\Psi(\vec{r}, t_0)$. Якщо відомі всі впливи на частинку, то можна однозначно визначити ХФ при $t \geq t_0$. Зі змісту ХФ випливає, що тим самим ми можемо передбачити ймовірності того, величини, які характеризують частинку (енергія, імпульс, радіус-вектор) будуть мати те або інше значення в будь-який момент $t > t_0$. Іншими словами, можемо визначити $dW = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 \, dV$, знайти ймовірності отримання при вимірюванні того або іншого значення імпульсу, координати, енергії та ін., обчислити середні значення імпульсу, координати, енергії та ін.

Хвильове рівняння Шредінгера (РШ).

Принцип причинності + принцип суперпозиції + принцип відповідності дозволяють «вивести» основне рівняння квантової механіки – хвильове рівняння Шредингера (1926).

РШ – це рівняння руху квантової частинки. Задати закон руху – визначити ХФ квантовой частинки.

Отже, завдання ХФ у початковий момент t_0 і завдання всіх взаємодій квантової системи дозволяє знайти еволюцію квантової системи. Еволюція визначається зміною ХФ з часом $\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t}$. Рівняння, яке ми шукаємо, повинне бути першого порядку по *t*. Повинне бути лінійним та однорідним. Зміну хвильової функції задаємо дією на неї лінійного оператора $\hat{H}\Psi(\vec{r},t)$. Таким чином:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t}=\hat{H}\Psi(\vec{r},t).$$

Стала Планка $\hbar$ забезпечує однакові розмірності лівої та правої частин, а уявна одиниця i – ермітовість оператора $i\frac{\partial}{\partial t}$.

Сконструюємо найпростіше диференціальне рівняння, якому задовольняє плоска монохроматична хвиля та суперпозиція плоских монохроматичних хвиль. Далі ми узагальнимо рівняння на випадок частинки в зовнішньому полі та на випадок довільної квантової системи.

$$\Psi(\vec{r},t)=Ae^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\vec{r}-Et)};\quad \vec{p}\vec{r}=p_x x+p_y y+p_z z;$$

$$\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t}=-\frac{i}{\hbar}E\Psi(\vec{r},t);\quad \frac{\partial^2\Psi(\vec{r},t)}{\partial x^2}=-\frac{p_x^2}{\hbar^2}\Psi(\vec{r},t);\quad \ldots$$

$$E=\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2m}=\frac{p^2}{2m};$$

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t}=E\Psi(\vec{r},t);\quad -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(\vec{r},t)=\frac{p^2}{2m}\Psi(\vec{r},t).$$

РШ для вільної частинки

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(\vec{r},t)\qquad(1)$$

Як і повинно бути, це рівняння не містить енергії, імпульсу частинки, йому також задовольняє й суперпозиція плоских монохроматичних хвиль

$$\Psi(\vec{r},t)=\int A(\vec{p},E)e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\vec{r}-Et)}d^3\vec{p}dE$$

Рівняння (1) – першого порядку по *t*, так що йому задовольняє тільки комплексна ХФ. Серед розв'язків (1) є й монохроматичні хвилі (частинка з певною енергією)

$$\Psi(\vec{r},t)=\psi(\vec{r})e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

Замість (1) пишемо

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r});\quad E=\frac{p^2}{2m}.(2)$$

Енергія вільної частинки зберігається. Зберігається сума кінетичної й потенційної енергії для частинки в потенціальному зовнішньому полі

$$E=\frac{p^2}{2m}+U(\vec{r});\quad \frac{p^2}{2m}=E-U(\vec{r}).$$

Замінимо в (2) $E=\frac{p^2}{2m}\to E-U(\vec{r})$. У результаті такої підстановки отримуємо **стаціонарне РШ для частинки в постійному зовнішньому полі**

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\vec{r})+U(\vec{r})\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r}).\quad (3)$$

Повернемося до ХФ, що залежить від часу, у правій частині (3) замінимо $E\Psi(\vec{r},t)\to i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t}$ та знайдемо **хвильове РШ для частинки в зовнішньому полі**

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(\vec{r},t)+U(\vec{r},t)\Psi(\vec{r},t).\quad (4)$$

Рівняння (4) називають також нестаціонарним РШ. В ангійській мові використовуються терміни "time-dependent" and "time-independent" для нестаціонарного (хвильового) та стаціонарного РШ відповідно.

Для розв'язку УШ потрібно

1. задати початкову умову $\Psi(\vec{r},t_0)$
2. Задати граничні умови. У загальному випадку ця вимога скінченності (умови нормування), безперервності й однозначності ХФ та її перших похідних (всюди, крім особливих точок)

Обернення часу в УШ

$$t\to -t,\quad \Psi_{оберн.}(\vec{r},t)\to\Psi^*(\vec{r},-t)$$

Розгорнуті відповіді на *деякі* екзаменаційні питання

1. *Оператор Гамільтона. Стаціонарні стани.*

Скористаємося принципом відповідності та перейдемо від класичної функції Гамільтона до квантового оператора Гамільтона (гамільтониана) Hamiltonian. Оператор Гамільтона – ермітовий. Для нерелятивістської частинки в зовнішньому полі функція Гамільтона є сумою кінетичної та потенціальної енергії

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

Тому оператор Гамільтона матиме вигляд

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}; \quad \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla \cdot \nabla = \frac{(\pm i\hbar)^2}{2m}\nabla \cdot \nabla; \quad \hat{U} = U(\vec{r}).$$

Оператор радіус-вектору та оператор імпульсу в координатному зображенні

$$\hat{\vec{r}} = \vec{r} = (x, y, z); \quad \hat{x} = x, \hat{y} = y, \hat{z} = z;$$

$$\hat{\vec{p}} = -i\hbar\nabla = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\vec{r}}; \quad \hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, \hat{p}_y = -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}, \hat{p}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}.$$

Гамільтоніан системи взаємодіючих частинок у зовнішньому полі

$$\hat{H} = \sum_a \frac{\hat{\vec{p}}_a^2}{2m_a} + \sum_a U_a(\vec{r}_a, t) + U_{\text{int}}.$$

У нерелятивістській механіці в присутності магнітного поля гамільтоніан записують через скалярний та векторний потенціали поля у вигляді

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\left(\hat{\vec{p}} - \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2 + e\varphi; \quad \vec{\mathrm{E}} = -\nabla\varphi - \frac{1}{c}\frac{\partial\vec{A}}{\partial t}; \quad \vec{\mathrm{H}} = \mathrm{rot}\vec{A}.$$

Нехай гамільтоніан явно не залежить від часу $\frac{\partial\hat{H}}{\partial t} = 0.$ Розділимо змінні в нестаціонарному РШ:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(q,t)}{\partial t} = \hat{H}\Psi(q,t).$$

$$\Psi(q,t) = \psi(q)\chi(t); \quad i\hbar\psi(q)\frac{d\chi(t)}{dt} = \chi(t)\hat{H}\psi(q);$$

$$\frac{\frac{d\chi(t)}{dt}}{\chi(t)} = \frac{\hat{H}\psi(q)}{\psi(q)} = E; \quad \chi(t) = Ce^{-\frac{iEt}{\hbar}};$$

Для координатної частини ХФ отримаємо рівняння на ХФ та ВЗ гамільтоніана

$$\hat{H}\psi(q) = E\psi(q).$$

ХФ стаціонарних станів

$$\Psi(q,t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}}\psi(q).$$

У стаціонарному стані імовірність не залежить від часу!

$$|\Psi(q,t)|^2 = |\psi(q)|^2 .$$

Будь-яку ХФ можна розкласти в ряд Фур’є по ХФ стаціонарних станів

$$\Psi(q,t) = \sum_n C_n(t) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \psi_n(q).$$

2. *Густина потоку ймовірності.*

Вектор густини потоку імовірності. Рівняння безперервності

Це закон збереження числа частинок у квантовій механіці. Зміна ВФ у часі й просторі підкоряється певному закону збереження. Імовірність виявити частинку в об'ємі V у момент t

$$\int_V |\Psi(\vec{r},t)|^2\, dV$$

Диференціюємо цю величину за часом

$$\frac{\partial}{\partial t}\int_V |\Psi(\vec{r},t)|^2\, dV = \int_V \frac{\partial}{\partial t}\left[\Psi^*(\vec{r},t)\Psi(\vec{r},t)\right]dV =$$

$$\int_V \left[\frac{\partial\Psi^*(\vec{r},t)}{\partial t}\Psi(\vec{r},t) + \Psi^*(\vec{r},t)\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t}\right]dV. \qquad (5)$$

З РШ (4) випливає, що

$$\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(\vec{r},t) + U(\vec{r},t)\Psi(\vec{r},t)\right);$$

$$\frac{\partial\Psi^*(\vec{r},t)}{\partial t} = -\frac{1}{i\hbar}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi^*(\vec{r},t) + U(\vec{r},t)\Psi^*(\vec{r},t)\right)$$

Перетворимо (5)

$$\frac{\partial}{\partial t}\int_V |\Psi(\vec{r},t)|^2\, dV = \int_V \frac{\hbar}{2mi}\left[\Psi(\vec{r},t)\Delta\Psi^*(\vec{r},t) - \Psi^*(\vec{r},t)\Delta\Psi(\vec{r},t)\right]dV$$

$$\Delta = \nabla\cdot\nabla; \quad \Delta\Psi^*(\vec{r},t) = \nabla\cdot\nabla\Psi^*(\vec{r},t);$$

$$\mathrm{div}\left(\Psi(\vec{r},t)\nabla\Psi^*(\vec{r},t)\right) = \Psi(\vec{r},t)\Delta\Psi^*(\vec{r},t) + \nabla\Psi(\vec{r},t)\nabla\Psi^*(\vec{r},t);$$

$$\mathrm{div}\left(\Psi^*(\vec{r},t)\nabla\Psi(\vec{r},t)\right) = \Psi^*(\vec{r},t)\Delta\Psi(\vec{r},t) + \nabla\Psi^*(\vec{r},t)\nabla\Psi(\vec{r},t);$$

Різниця

$$\Psi(\vec{r},t)\Delta\Psi^*(\vec{r},t) - \Psi^*(\vec{r},t)\Delta\Psi(\vec{r},t) = \mathrm{div}\left(\Psi(\vec{r},t)\nabla\Psi^*(\vec{r},t) - \Psi^*(\vec{r},t)\nabla\Psi(\vec{r},t)\right)$$

$$-\frac{\partial}{\partial t}\int_V |\Psi(\vec{r},t)|^2\, dV = \oint_S \frac{\hbar}{2mi}\mathrm{div}\left[\Psi^*(\vec{r},t)\nabla\Psi(\vec{r},t) - \Psi(\vec{r},t)\nabla\Psi^*(\vec{r},t)\right]d\vec{S}$$

Введемо вектор щільності потоку ймовірності

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2mi}\left[\Psi^*(\vec{r},t)\nabla\Psi(\vec{r},t) - \Psi(\vec{r},t)\nabla\Psi^*(\vec{r},t)\right]$$

$$= \frac{\hbar}{m}\mathrm{Im}\left[\Psi^*(\vec{r},t)\nabla\Psi(\vec{r},t)\right].$$

Згадаємо, що щільність імовірності – це $\rho = |\Psi(\vec{r},t)|^2$ й запишемо рівняння неперервності в інтегральній формі

$$-\frac{\partial}{\partial t}\int_V |\Psi(\vec{r},t)|^2 \, dV = \oint_S \vec{j}d\vec{S}.$$

Зменшення в одиницю часу ймовірності виявити квантову частинку в об’ємі V рівняється ймовірності того, що частинка перетне за одиницю часу замкнену поверхню S. В диференціальній формі маємо

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}\vec{j} = 0.$$

Обчислимо вектор густини потоку ймовірності для вільної частинки для ХФ $\Psi(\vec{r},t) = Ae^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\vec{r}-Et)}$

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2mi}|A|^2\left[\frac{i}{\hbar}\vec{p} - \left(-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\right)\right] = \frac{\vec{p}}{m}|A|^2 = \vec{\upsilon}|A|^2.$$

Для дійсної хвильової функції $\psi^* = \psi$, тому $\vec{j} = 0.$ Потоку частинок немає.

3. *Диференціювання операторів за часом. Інтеграли руху. Повний набір фізичних величин.*

ДИФЕРЕНЦІЮВАННЯ ОПЕРАТОРІВ ЗА ЧАСОМ

Введемо поняття похідної за часом від фізичної величини. Скористаємося визначенням середнього значення оператора фіз. величини

$$\overline{\frac{d\hat{A}}{dt}} = \frac{d}{dt}\left(\bar{A}\right).$$

(середнє значення від похідній дорівнює похідній від середнього значення)

$$(\psi, \frac{d\hat{A}}{dt}\psi) = \frac{d}{dt}(\psi, \hat{A}\psi) = \frac{d}{dt}\int \psi^*(q,t)\hat{A}\psi(q,t)dq =$$

$$= \int \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial t}\hat{A}\psi + \psi^* \frac{\partial \hat{A}}{\partial t}\psi + \psi^* \hat{A}\frac{\partial \psi}{\partial t} \right) dq;$$

З хвильового (залежного від часу) РШ випливає, що

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}\hat{H}\psi; \quad \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{1}{i\hbar}\hat{H}\psi^*.$$

$$\frac{d}{dt}\left(\bar{A}\right) = \int \left(-\frac{1}{i\hbar}\hat{H}\psi^* \hat{A}\psi + \psi^* \frac{\partial \hat{A}}{\partial t}\psi + \psi^* \hat{A}\frac{1}{i\hbar}\hat{H}\psi \right) dq.$$

З урахуванням ермітовості оператора Гамільтона

$$\frac{d}{dt}\left(\bar{A}\right) = \int \left(\psi^* \frac{\partial \hat{A}}{\partial t}\psi + \frac{i}{\hbar}\psi^* \hat{H}\hat{A}\psi - \frac{i}{\hbar}\psi^* \hat{A}\hat{H}\psi \right) dq =$$

$$= \int \left(\psi^* \frac{\partial \hat{A}}{\partial t}\psi + \frac{i}{\hbar}\psi^* (\hat{H}\hat{A} - \hat{A}\hat{H})\psi \right) dq =$$

$$\int \psi^* \left(\frac{\partial \hat{A}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{A}] \right) \psi dq.$$

Знаходимо вираз для повної похідної за часом від оператора

$$\frac{d\hat{A}}{dt} = \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{A}].$$

У класичній механіці повна похідна від функції координат, імпульсів і часу обчислюється по формулі

$$\frac{dA(q,p,t)}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \{H, f\}; \quad \{H, A\} = -\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial H}{\partial p_i}\frac{\partial A}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i}\frac{\partial A}{\partial p_i}\right).$$

Тут $\{H, f\}$ – це дужки Пуассона. Вже згадувалося, що комутатор – це квантовий аналог дужок Пуассона:

$$\left[\hat{H}, \hat{A}\right] \to \frac{\hbar}{i}\{H, A\}; \quad \hbar \to 0, \Rightarrow, \left[\hat{H}, \hat{A}\right] \to 0.$$

Якщо оператор явно не залежить від часу, то повна похідна визначається комутатором гамільтоніана з даним оператором

$$\frac{d\hat{A}}{dt} = \frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}, \hat{A}\right].$$

Якщо оператор $\hat{A}$ комутирує з гамільтоніаном, тобто

$\left[\hat{H}, \hat{A}\right] = 0,$ те $\frac{d\hat{A}}{dt} = 0, \Rightarrow, \bar{A} = \text{const}.$ Середнє значення фізичної величини не залежить від часу й залишається постійним. Якщо фізична величина *А* у даному стані має певне значення, то в усі моменти часу вона буде мати певне значення.

ІНТЕГРАЛИ РУХУ (ЗАКОНИ ЗБЕРЕЖЕННЯ)

Повна похідна за часом від оператора

$$\frac{d\hat{A}}{dt} = \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}, \hat{A}\right].$$

Якщо $\frac{d\hat{A}}{dt} = 0$, то $\bar{A} = \text{const}$. Якщо при цьому оператор явно не залежить від часу, тобто $\frac{\partial \hat{A}}{\partial t} = 0$, то дорівнює нулю комутатор $\left[\hat{H}, \hat{A}\right] = 0$. Крім того, імовірність отримати при вимірюванні дане значення A_n теж не залежить від часу

$$W(A_n) = |C_n(t)|^2 = |C_n(0)|^2.$$

Фізична величина зберігається, тобто є інтегралом руху, якщо

$$\frac{\partial \hat{A}}{\partial t} = 0, \left[\hat{H}, \hat{A}\right] = 0.$$

Збереження імпульсу, моменту імпульсу, енергії тісно пов’язані із властивостями симетрії простору й часу.

Нагадаємо: закон збереження імпульсу – наслідок однорідності простору для замкненої системи, закон збереження моменту імпульсу – наслідок ізотропії простору.

Закон збереження енергії – наслідок незалежності ходу (однорідності) часу для системи в постійному зовнішньому полі.

ПОВНИЙ НАБІР ФІЗИЧНИХ ВЕЛИЧИН

Стан заданий, якщо задана його ХФ. ХФ виміряти не можна. Фізичний зміст має тільки квадрат модуля ХФ. Ми говоримо, що стан заданий, якщо задана певна сукупність квантовомеханічних (фізичних) величин.

Сукупність квантовомеханічних величин, завдання яких повністю визначає стан квантової системи, називається **повним набором** квантовомеханічних величин.

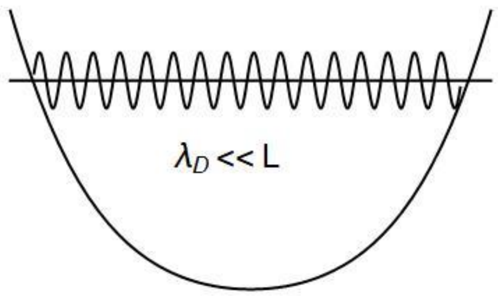
У класичній механіці для системи з N ступенями волі потрібно задати $2N$ величин (координат і імпульсів). У квантовій механіці для системи з N ступенями свободи потрібно задати N величин (наприклад, N координат або N імпульсів) або будь-які N одночасно вимірних величин. ХФ системи, що описує дане стан буде ВФ операторів величин, що входять у повний набір, що відповідають даним ВЗ.

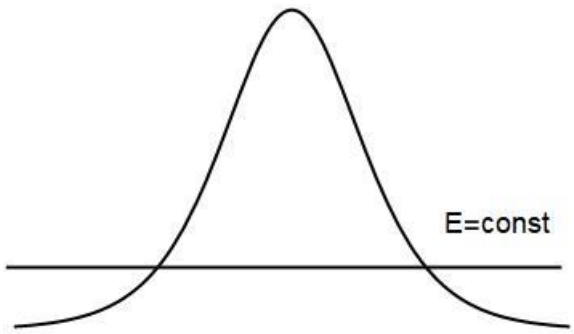
«Чистий» стан задається ХФ, яка є ВФ для повного набору.

«Змішаний» стан – стан без певної ХФ. У ньому задані лише ймовірності реалізації того або іншого «чистого» стану. Це неповний опис.

4. *Правила квантування Бора-Зоммерфельда*.

Розглянемо наближений розв'язок РШ за умови $\lambda_D << L$ – довжина хвилі де Бройля мала у порівнянні з лінійними розмірами системи. Наприклад, це дуже широка та глибока потенціальна яма або слабко прозорий (широкий і високий) прямокутний бар'єр.





Властивості квантової системи в цьому випадку близькі до класичних. Квантування проявляється «слабко», але властивості міняються кардинально (квантування рівнів енергії в ямі й тунелювання через класично недоступну область у випадку потенціального бар'єра). Розглянемо розв'язок РШ для спрощення розрахунків на прикладі одномірного стаціонарного РШ

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x)+U(x)\psi(x)=E\psi(x) \qquad (1)$$

за умови, що постійна Планка є малим параметром. Розв'язок будемо шукати у вигляді

$$\psi(x)=e^{\frac{i}{\hbar}\sigma(x)}.$$

Точне РШ прийме вид

$$\frac{1}{2m}\left(\sigma'\right)^2-\frac{i\hbar}{2m}\sigma''=E-U(x), \qquad (2)$$

Розв'язок шукаємо методом послідовних наближень

$$\sigma=\sigma_0+\left(\frac{\hbar}{i}\right)\sigma_1+\left(\frac{\hbar}{i}\right)^2\sigma_2+...$$

$$\frac{1}{2m}\left(\sigma_0'+\frac{\hbar}{i}\sigma_1'\right)^2-\frac{i\hbar}{2m}\left(\sigma_0''+\sigma_1''\right)\approx E-U(x);$$

$$\left(\sigma_0'\right)^2+2\left(\frac{\hbar}{i}\right)\sigma_0'\sigma_1'-i\hbar\sigma_0''\approx 2m\left[E-U(x)\right];$$

У *нульовому наближенні* (2) прийме вигляд

$$\frac{1}{2m}\left(\frac{d\sigma_0}{dx}\right)^2+U(x)=E \qquad (3)$$

– це рівняння Гамильтона – Якоби для «скороченої» дії $S_0(\vec{r})$. Таким чином, стаціонарне РШ для частинки в зовнішньому полі за умови $\hbar\to 0$ переходить у рівняння Гамільтона – Якобі класичної механіки. Це є «класична границя» квантової механіки.

Нестаціонарне РШ для частинки в зовнішньому полі має своєю класичною границею рівняння Гамільтона – Якобі для функції дії $S(\vec{r},t)$. (Це ствердження доводити не будемо.).

З (4) одержимо

$$\frac{d\sigma_0}{dx}=\pm\sqrt{2m\left[E-U(x)\right]}. \qquad (5)$$

У класичній механіці в постійному зовнішньому полі $U(x)$ зберігається енергія

$$E=\frac{p^2}{2m}+U(x)$$

Класичний імпульс $p(x)=\sqrt{2m\left[E-U(x)\right]}.$ Розв’язок (5) можна представити у вигляді

$$\sigma_0(x)=\pm\int p(x)dx+\text{const.} \quad (6)$$

Перше наближення

$$2\sigma_0'\sigma_1'+\sigma_0''=0; \quad \frac{d\sigma_1}{dx}=-\frac{1}{2}\frac{\sigma_0''}{\sigma_0'}; \quad \sigma'(x)=\pm p(x);$$

$$\frac{d\sigma_1}{dx}=-\frac{1}{2}\frac{d}{dx}\left(\ln p(x)\right);$$

$$\sigma_1(x)=C\ln\left(\frac{1}{\sqrt{p(x)}}\right). \qquad (7)$$

Умова застосовності

$$\left(\sigma_0'\right)^2>>\left|2\left(\frac{\hbar}{i}\right)\sigma_0'\sigma_1'-i\hbar\sigma_0''\right|; \quad p(x)^2>>\hbar\left|\frac{dp}{dx}\right|; \quad |\,p(x)\,|>>\left|\frac{\hbar}{p(x)}\frac{dp}{dx}\right|;$$

$$\left|\frac{dp}{dx}\lambda\!\!\!^{-}\right|<<|\,p(x)\,|, \quad \lambda\!\!\!^{-}=\frac{\hbar}{p(x)}.$$

Тобто зміна імпульсу на відстанях порядку довжини хвилі де Бройля повинна бути багато менше імпульсу. Умова застосовності порушується поблизу класичних точок зупинки, у яких імпульс звертається в нуль.

Наближений розв’язок РШ із урахуванням нульового й першого наближень (6) і (7) має вигляд

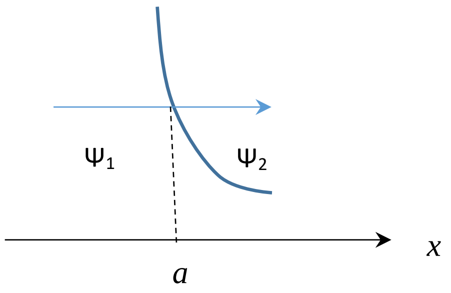
$$\psi(x)=\frac{C_1}{\sqrt{p(x)}}\exp\left[\frac{i}{\hbar}\int p(x)dx\right]+\frac{C_2}{\sqrt{p(x)}}\exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int p(x)dx\right], \quad E>U(x) \quad (8)$$

у класично доступної області та

$$\psi(x)=\frac{C_1}{\sqrt{|(x)|}}\exp\left[\frac{1}{\hbar}\int|\,p(x)\}dx\right]+\frac{C_2}{\sqrt{|\,p(x)\,|}}\exp\left[-\frac{1}{\hbar}\int|\,p(x)\,|\,dx\right], \quad E<U(x). \ (9)$$

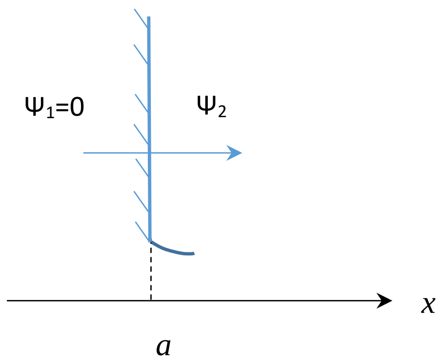
у класично недоступній області, у якій повна енергія менше потенціальної, а імпульс – уявний, тому $|p(x)|=\sqrt{2m[U(x)-E]}$.

Умова квазікласичності порушується поблизу точок зупинки. Поблизу від таких точок хвильовими функціями (8) і (9) користуватися не можна. Розв'язки потрібно «зшити» так, щоб ХФ залишалася безперервною. Якщо потенціальна енергія в поблизу від точки зупинки змінюється плавно і її розкладання в ряд Тейлора має доданок, лінійний по $x-a$, можна «зшивку» виконати через розв'язок РШ із потенціальною енергією $U(x)\approx U(a)+U'(a)(x-a)$. Точні розв'язки для такої потенціальної енергії – функції Ейрі. Відомі асимптотики функції Ейрі для великих значень аргументу порівнюємо з (8), (9) та знаходимо такі комбінації двох лінійно незалежних рішень (8) та (9), які б співпадали асимптотиками функції Ейрі. Приведемо без висновку умови такої «зшивки» для розв'язків 8) та (9) при переході із класично недоступної області в класично доступну область



$$\frac{C}{2\sqrt{|p|}}\exp\left[\frac{1}{\hbar}\left|\int_x^a |p|\,dx\right|\right]\to\frac{C}{\sqrt{p}}\sin\left[\frac{1}{\hbar}\left|\int_a^x p\,dx\right|+\frac{\pi}{4}\right].$$

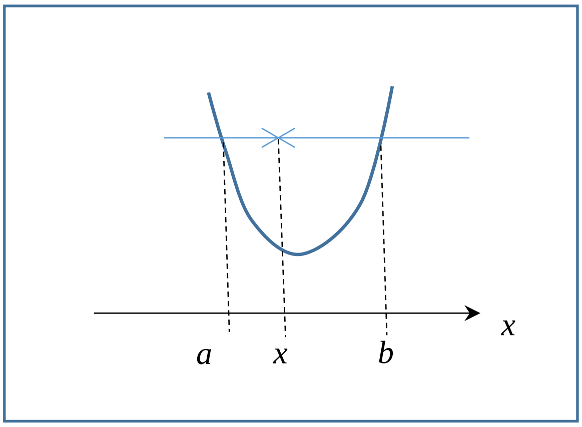
Для вертикальної стінки умова квазікласичності виконується до самої границі, а квантова частинка не може подолати нескінченний потенціал, тому умова «зшивки» інша



$$0\to\frac{C}{\sqrt{p}}\sin\left[\frac{1}{\hbar}\left|\int_a^x p\,dx\right|\right] \qquad (11)$$

Знайдемо квазікласичну ХФ частинки, яка здійснює фінітний рух у потенціальній ямі за умови «гладких» стінок (10). Перехід із класично недоступної області ліворуч-праворуч і праворуч ліворуч у довільну точку *x* в середині ями

ПРАВИЛО КВАНТУВАННЯ БОРА – ЗОМЕРФЕЛЬДА



$$\frac{C}{2\sqrt{|p|}}\exp\left[\frac{1}{\hbar}\int_x^a |p|\,dx\right] \to \frac{C}{\sqrt{p}}\sin\left[\underbrace{\frac{1}{\hbar}\int_a^x p dx+\frac{\pi}{4}}_{\alpha}\right]=\frac{C'}{\sqrt{p}}\sin\left[\underbrace{\frac{1}{\hbar}\int_x^b p dx+\frac{\pi}{4}}_{\beta}\right] \leftarrow \frac{C'}{2\sqrt{|p|}}\exp\left[\frac{1}{\hbar}\int_b^x |p|\,dx\right].$$

Рівність можлива за умови $C' = \pm C$ й

$$\sin\alpha \mp \sin\beta = 0;$$

$$\alpha+\beta=\pi(n+1),$$

$$\frac{1}{\hbar}\int_a^b p dx+\frac{\pi}{2}=\pi\left(n+1\right), \quad n=0,1,2,...$$

Якщо розглядати інтеграл в останньому виразі від a до b як інтеграл від b до a з імпульсом $p<0$, то

$$\int_a^b p dx-\int_b^a p dx=2\int_a^b p dx=\oint p dx=2\pi\hbar\left(n+\frac{1}{2}\right).$$

Для «плавних» стінок маємо

$$\int_a^b p dx=\pi\hbar\left(n+\frac{1}{2}\right); \quad \oint p dx=2\pi\hbar\left(n+\frac{1}{2}\right).$$

Криволінійний інтеграл є не що інше, як адіабатичний інваріант. Таким чином, **у квазикласичному наближенні при фінітному русі адіабатичні інваріанти квантуються.** Іншими словами квантується площа траєкторії руху частинки у фазовому просторі. Фазовий простір – це $6N$-мірний простір координат і імпульсів системи з $3N$ ступенями свободи. Для частинки з одним ступенем свободи фазовий простір двовимірний.

За наявності однієї вертикальної стінки правило квантування приймає вигляд

$$\int_a^b p dx=\pi\hbar\left(n+\frac{3}{4}\right); \quad \oint p dx=2\pi\hbar\left(n+\frac{3}{4}\right).$$

5. *Стаціонарна теорія збурень.*

ТЕОРІЯ ЗБУРЕНЬ (ТЗ): стаціонарна ТЗ без виродження, стаціонарна ТЗ при наявності виродження.

Розглянемо наближений метод розв'язку РШ для гамільтоніана $\hat{H}$ за умові, що його можна розбити на дві частини:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}. \qquad (1)$$

$\hat{H}_0$ – так званий основний гамільтоніан (незбурений), для якого відомий точний розв'язок стаціонарного рівняння Шредінгера

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}, \quad \left(\psi_m^{(0)}, \psi_n^{(0)}\right) = \delta_{mn}.$$

$\hat{V}$ – оператор збурення. Умову малості оператора збурення знайдемо пізніше. Якщо збурення явно не залежить від часу $\dfrac{\partial \hat{V}}{\partial t} = 0$ – це стаціонарна ТЗ. Якщо при цій умові рівні енергії основного гамільтоніана $\hat{H}_0$ не вироджені, то маємо стаціонарну ТВ без виродження. Якщо рівні енергії основного гамільтоніана вироджені, то це буде стаціонарна ТЗ із виродженням. При $\dfrac{\partial \hat{V}}{\partial t} \neq 0$ – будується нестаціонарна ТВ. Після включення збурення зникають стаціонарні стани. Потрібно розв'язувати точно або наближено нестаціонарне РШ.

Стаціонарна теорія збурень без виродження

Розв'зуємо стаціонарне РШ методом послідовних наближень

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

$$E = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \ldots; \quad \psi = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)} + \ldots.$$

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})(\psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)}) \approx (E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)})(\psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)}). \qquad (2)$$

0-е наближення: $\hat{H}_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}$; (розв'язок вважаємо відомим)

Виберемо з рівняння (2) усі доданки, що мають 1-й порядок малості по оператору збурення:

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(1)} = (E_n^{(1)} - \hat{V})\psi_n^{(0)};$$

Знайдемо скалярний добуток

$$\left(\psi_m^{(0)}, (\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(1)}\right) = \left(\psi_m^{(0)}, (E_n^{(1)} - \hat{V})\psi_n^{(0)}\right);$$

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})\left(\psi_m^{(0)}, \psi_n^{(1)}\right) = E_n^{(1)}\delta_{mn} - \left(\psi_m^{(0)}, \hat{V}\psi_n^{(0)}\right).$$

$V_{mn} = \left(\psi_m^{(0)}, \hat{V}\psi_n^{(0)}\right)$ – матричні елементи оператора збурення; $\left(\psi_m^{(0)}, \psi_n^{(1)}\right)$ – коефіцієнти розкладання в ряд Фур'є першої поправки до хвильової функції по ВФ незбуреного гамільтоніана $\hat{H}_0$

$$\psi_n^{(1)} = \sum_m C_m^{(1)} \psi_m^{(0)}; \quad C_m^{(1)} = \left(\psi_m^{(0)}, \psi_n^{(1)}\right).$$

Таким чином,

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) C_m^{(1)} = E_n^{(1)} \delta_{mn} - V_{mn}.$$

Якщо покладемо $m = n$, то одержимо першу поправку до енергії

$$E_n^{(1)} = V_{nn} = \overline{V}_n,$$

яка визначається діагональними матричними елементами оператора збурення. Вони ж одночасно є середніми значеннями оператора збурення в стані з $\psi_n^{(0)}$. Першу поправку до ХФ знаходимо, поклавши $m \neq n$

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}; \qquad (3)$$

Підсумовування виконується по всіх $m \neq n$. Поправка до ХФ повинна бути багато менше, ніж основна ХФ. Необхідна умова для цього – малість усіх коефіцієнтів розкладання в (3), тобто

$$|V_{mn}| << |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|. \qquad (4)$$

Відстані між рівнями повинні бути багато більше матричних елементів оператора збурення. Виберемо з (2), всі доданки 2-го порядку малості

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) \psi_n^{(2)} = E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} + (E_n^{(1)} - \hat{V}) \psi_n^{(1)};$$

Розглянемо скалярний добуток

$$\left(\psi_m^{(0)}, (\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) \psi_n^{(2)}\right) = E_n^{(2)} \delta_{mn} + \left(\psi_m^{(0)}, (E_n^{(1)} - \hat{V}) \psi_n^{(1)}\right);$$

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \left(\psi_m^{(0)}, \psi_n^{(2)}\right) = E_n^{(2)} \delta_{mn} + E_n^{(1)} \left(\psi_m^{(0)}, \psi_n^{(1)}\right) - \left(\psi_m^{(0)}, \hat{V} \psi_n^{(1)},\right);$$

Поправку до енергії $E_n^{(2)}$ знайдемо, поклавши $m = n$ з та відставивши $\psi_n^{(1)}$ з (3).

Другий доданок у правій частині пропаде, тому що в (3) немає ХФ $\psi_n^{(0)}$

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{V_{nm} V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \sum_{m \neq n} \frac{|V_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}};$$

Отримали такі формули стаціонарної ТЗ без виродження:

$$\begin{cases} E_n^{(1)} = V_{nn}; \\ \psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \dfrac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}; \quad E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \dfrac{|V_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}; \end{cases}$$

$V_{mn} = \left(\psi_m^{(0)}, \hat{V} \psi_n^{(0)}\right)$ – матричні елементи оператора збурювання.

$|V_{mn}| << |E_m^{(0)} - E_n^{(0)}|$ – умова застосовності ТВ.

Стаціонарна ТЗ при наявності виродження. Секулярне рівняння

У випадку виродження рівнів енергії в нульовому наближенні потрібно побудувати з відомих ХФ нульового наближення такі їхні комбінації, які б мало змінювалися під дією збурення. Виродження при включенні збурення може бути зняте повністю або частково.

$\hat{H}_0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}$; $\underbrace{\psi_n^{(0)},\psi_{n'}^{(0)},...,\psi_{n''}^{(0)}}_{s}$ (s – кратне вироджений рівень). Вибираємо «пробну функцію» у вигляді $\psi = \sum_{n'=1}^{s} C_{n'}^{(0)}\psi_{n'}^{(0)}$ й знаходимо наближений розв'язок УШ – рівні енергії й коефіцієнти $C_{n'}^{(0)}$

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})\sum_{n'=1}^{s} C_{n'}^{(0)}\psi_{n'}^{(0)} = \left(E^{(0)} + E^{(1)}\right)\sum_{n'=1}^{s} C_{n'}^{(0)}\psi_{n'}^{(0)};$$

$$\left(\psi_n^{(0)},(\hat{H}_0 + \hat{V})\sum_{n'=1}^{s} C_{n'}^{(0)}\psi_{n'}^{(0)}\right) = \left(E^{(0)} + E^{(1)}\right)\sum_{n'=1}^{s} C_{n'}^{(0)}\underbrace{\left(\psi_n^{(0)},\psi_{n'}^{(0)}\right)}_{\delta_{nn'}};$$

$$\sum_{n'=1}^{s} C_{n'}^{(0)}\left(V_{nn'} - E^{(1)}\delta_{nn'}\right) = 0; \qquad (5)$$

Умова існування нетривіальних розв'язків у системи лінійних однорідних рівнянь (5) – рівність нулю визначника системи

$$\mathrm{Det}\left(V_{nn'} - E^{(1)}\delta_{nn'}\right) = 0. \qquad (6)$$

Визначник (6) є алгебраїчним рівнянням ступеня s відносно $E^{(1)}$. Таке рівняння має *s* коренів. Якщо всі *s* коренів (6) є різними, то виродження знімається повністю. Якщо серед коренів є кратні, то виродження знімається частково. **Рівняння (6)** називають **секулярним** рівнянням. Для кожного з розв'язків (6) знаходимо відповідну ХФ. Отримаємо правильні хвильові функції нульового наближення

$$\psi = \sum_{n=1}^{s} C_n^{(0)}\psi_n^{(0)}.$$

З умови нормування на одиницю ХФ випливає, що

$$\sum_{n=1}^{s} |C_n^{(0)}|^2 = 1. \qquad (7)$$

6. *Теорія нестаціонарних збурень, квантові переходи.*

Розглянемо наближений метод розв'язку РШ для гамільтоніана $\hat{H}$ за умові, що його можна розбити на дві частини:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}. \qquad (1)$$

$\hat{H}_0$ – називається основним гамільтоніаном (незбуреним), для якого відомий точний розв'язок стаціонарного рівняння Шредінгера

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}, \quad \left(\psi_m^{(0)}, \psi_n^{(0)}\right) = \delta_{mn}.$$

$\hat{V}$ – оператор збурення. Якщо оператор збурення явно залежить від часу, тобто при $\dfrac{\partial \hat{V}}{\partial t} \neq 0$ – будується нестаціонарна ТВ. Після включення збурення зникають стаціонарні стани. Потрібно розв'язувати точно або наближено нестаціонарне РШ.

Якщо оператор збурення містить явну залежність від часу, потрібно вирішувати нестаціонарне РШ. Перший крок – це перехід в енергетичне зображення:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(q,t)}{\partial t} = \left(\hat{H}_0 + \hat{V}(t)\right)\Psi(q,t);$$

$$\Psi(q,t) = \sum_k a_k(t)\Psi_k^{(0)}(q,t); \quad \Psi_k^{(0)}(q,t) = \psi_k^{(0)}(q)e^{-iE_k^{(0)}t/\hbar},$$

$$i\hbar \sum_k \left(\dot{a}_k(t) - \cancel{\frac{iE_k^{(0)}}{\hbar} a_k(t)}\right)\psi_k^{(0)}(q)e^{-iE_k^{(0)}t/\hbar} =$$

$$= \sum_k \left(\cancel{E_k^{(0)}} + \hat{V}(t)\right)a_k(t)\psi_k^{(0)}(q)e^{-iE_k^{(0)}t/\hbar}.$$

Помножимо скалярно обидві частини

$$i\hbar \sum_k \dot{a}_k(t)\psi_k^{(0)}(q)e^{-iE_k^{(0)}t/\hbar} = \sum_k \hat{V}(t)a_k(t)\psi_k^{(0)}(q)e^{-iE_k^{(0)}t/\hbar}$$

на $\left(\psi_m^{(0)}(q), \ldots\right.$:

$$i\hbar \sum_k \dot{a}_k(t)\underbrace{\left(\psi_m^{(0)}, \psi_k^{(0)}\right)}_{=\delta_{mk}} e^{-iE_k^{(0)}t/\hbar} = \sum_k \left(\psi_m^{(0)}, \hat{V}(t)\psi_k^{(0)}\right)a_k(t)e^{-iE_k^{(0)}t/\hbar}$$

і одержимо точне нестаціонарне РШ в енергетичному зображенні

$$\boxed{i\hbar \frac{da_m}{\partial t} = \sum_k V_{mk}(t)e^{i\omega_{mk}t}a_k},$$

$$V_{mk}(t) = \left(\psi_m^{(0)}, \hat{V}\psi_k^{(0)}\right) = V_{mk}, \quad \omega_{mk} = \frac{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}}{\hbar} \qquad (2)$$

ω_{mk} – частота переходу. Поки рівняння для $a_m(t)$ є точним. Будемо розв'язувати його наближено, вважаючи, що до моменту включення збурення система перебувала *n*-му стаціонарному стані:

$$a_{kn} \approx \delta_{k,n} + a_{kn}^{(1)}(t), \quad a_{kn}^{(1)} = -\frac{i}{\hbar}\int V_{kn} e^{i\omega_{kn}t} dt.. \qquad (3)$$

Зокрема, отримана формула для $a_{kn}^{(1)}$ дозволяє знайти імовірність переходу з початкового стану в кінцеве під впливом збурення, що діє протягом кінцевого часу. Якщо припустити, що збурення повільно включається й вимикається, тобто $V(t \to \pm\infty) \to 0$, то з (11) випливає, що в будь-який момент часу t

$$a_{kn}^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} V_{kn} e^{i\omega_{kn}t} dt.$$

При $t \to +\infty$

$$a_{kn}^{(1)}(+\infty) = -\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} V_{kn} e^{i\omega_{kn}t} dt$$

Таким чином, імовірність переходу з початкового стану *n* у кінцевий стан *k* дорівнює

$$w_{k\leftarrow n} = | a_{kn}^{(1)}(+\infty) |^2 = \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_{-\infty}^{\infty} V_{kn} e^{i\omega_{kn}t} dt\right|^2. \qquad (4)$$

Можна розглянути періодичне збурювання $\hat{V} = \hat{F}e^{-i\omega t} + \hat{F}^{\dagger}e^{i\omega t}$:

$$V_{kn} = F_{kn}e^{-i\omega t} + F_{kn}^{*}e^{i\omega t}; \quad a_{kn}^{(1)}(t) = \frac{F_{kn}e^{i(\omega_{kn}-\omega)t}}{\hbar(\omega_{kn}-\omega)} + \frac{F_{kn}^{*}e^{i(\omega_{kn}+\omega)t}}{\hbar(\omega_{kn}+\omega)}; \qquad (13)$$

$$\omega = \pm\omega_{kn}.$$

Можна розглянути переходи в суцільному спектрі й одержати імовірність переходу за одиницю часу

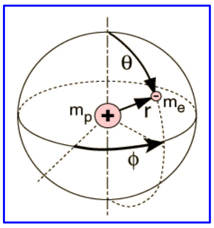
$$dW_{f\leftarrow i} = \frac{2\pi}{\hbar} | F_{fi} | \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d\nu_f. \qquad (5)$$

з початкового стану з енергією E_i в кінцевий стан з енергією $E_f = E_i + \hbar\omega$.

7. *Рух частинки в кулонівському полі. Випадкове виродження.*

Задача про одноелектронний атом (рух частинки у кулонівському полі)

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r}$$



розв'язується точно. Це окремий випадок задачі про рух у центральному полі. РШ для одноелектронного атома

$$-\frac{\hbar^2}{2\boldsymbol{m}}\Delta\Psi - \frac{\boldsymbol{Ze}^2}{\boldsymbol{r}}\Psi = \boldsymbol{E}\Psi, \quad \boldsymbol{E} < 0$$

Фінітному руху, як випливає із загальних властивостей руху в центральному полі, відповідають від'ємні енергії. Нагадаємо, що задачу розв'язуємо у сферичних координатах

$$\Delta\Psi = \frac{1}{\boldsymbol{r}}\frac{\partial^2(\boldsymbol{r}\Psi)}{\partial\boldsymbol{r}^2} + \frac{1}{\boldsymbol{r}^2}\Delta_{\theta\varphi}\Psi, \quad \Psi = \Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{\theta},\boldsymbol{\varphi});$$

$$\Delta_{\theta\varphi} = \frac{1}{\sin\boldsymbol{\theta}}\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{\theta}}\left(\sin\boldsymbol{\theta}\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{\theta}}\Psi\right) + \frac{1}{\sin^2\boldsymbol{\theta}}\frac{\partial^2\Psi}{\partial\boldsymbol{\varphi}^2} + = -\boldsymbol{l}^2;$$

$$\left[\hat{\boldsymbol{H}},\hat{\vec{\boldsymbol{l}}}^2\right] = 0, \quad \left[\hat{\boldsymbol{H}},\hat{\boldsymbol{l}}_{\boldsymbol{z}}\right] = 0, \quad \left[\hat{\vec{\boldsymbol{l}}}^2,\hat{\boldsymbol{l}}_{\boldsymbol{z}}\right] = 0.$$

З наведених комутаційних співвідношень випливає, що одночасно зберігаються енергія, квадрат кутового моменту та його проекція на вісь z. Розв'язок, як і для будь-якого центрального поля, шукаємо у вигляді

$$\psi(\vec{r}) = \psi(r,\theta,\varphi) = R(r)Y_{lm}(\theta,\varphi).$$

Сферична функція $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ – це спільна хвильова функція операторів $\hat{\vec{l}}^2, \hat{l}_z$. Вигляд радіальної функції $R(r)$ визначається видом потенціальної енергії $U(r)$.

Імовірність виявити частинку в елементі об'єму

$$dW(r,\theta,\varphi) = |\psi(r,\theta,\varphi)|^2\, dV, \quad dV = r^2 dr do, \quad do = \sin\theta d\theta d\varphi.$$

У сферичному шарі dV

$$dW = |\mathrm{R}(r)|^2\, r^2 dr$$

В елементі тілесного кута do

$$dW = |Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2\, do$$

Прийняті наступні позначення для станів із заданим l

$$l = 0,\quad 1,\quad 2,\quad 3,\quad 4,\quad 5,\dots$$
$$s,\quad p,\quad d,\quad f,\quad g,\quad h,\dots$$

(s – spherical, p – polar, d – diffuse state – сферичний, полярний дифузний стани). Для радіальної частини ХФ маємо рівняння

$$\frac{\boldsymbol{d}^2\boldsymbol{R}(\boldsymbol{r})}{\boldsymbol{dr}^2}+\frac{2}{\boldsymbol{r}}\frac{\boldsymbol{dR}(\boldsymbol{r})}{\boldsymbol{dr}}-\frac{\boldsymbol{l}\left(\boldsymbol{l}+1\right)}{\boldsymbol{r}^2}\boldsymbol{R}(\boldsymbol{r})+\frac{2\boldsymbol{\mu}}{\hbar^2}\left[-|\,\boldsymbol{E}\,|+\frac{\boldsymbol{Ze}^2}{\boldsymbol{r}}\right]\boldsymbol{R}(\boldsymbol{r})=0$$

У теорії атома з одним електроном вводять наступні безрозмірні змінні

$$\rho=\frac{r}{a};\quad \varepsilon=\frac{|\,E\,|}{E_0},$$

де $a=\dfrac{\hbar^2}{\mu e^2}=0.529\cdot 10^{-10}\,\text{м}$ –радіус Бора, $E_0=\dfrac{e^2}{a}=\dfrac{\mu e^4}{\hbar^2}=4.3\cdot 10^{-18}\,\text{Дж}=27.07\,\text{эВ}$ – енергія Бора.

У нових змінних РШ для радіальної частини ХФ прийме вид

$$\frac{\boldsymbol{d}^2\boldsymbol{R}(\boldsymbol{\rho})}{\boldsymbol{d\rho}^2}+\frac{2}{\boldsymbol{\rho}}\frac{\boldsymbol{dR}(\boldsymbol{\rho})}{\boldsymbol{d\rho}}-\frac{\boldsymbol{l}(\boldsymbol{l}+1)}{\boldsymbol{\rho}^2}\boldsymbol{R}(\boldsymbol{\rho})+\left[-2\boldsymbol{\varepsilon}+\frac{2\boldsymbol{Z}}{\boldsymbol{\rho}}\right]\boldsymbol{R}(\boldsymbol{\rho})=0$$

Введемо допоміжну функцію

$$\frac{1}{\rho^2}\frac{d}{d\rho}\left(\rho^2\frac{dR}{d\rho}\right)=R''+\frac{2}{\rho}R'=\frac{1}{\rho}(\rho R)'';$$

$$\chi(\rho)=\rho R(\rho);\quad R(\rho)=\frac{\chi(\rho)}{\rho}.$$

Знайдемо вид $\chi(\rho)$ у граничному випадку $\rho\to 0$

$$\rho^2\chi''-l(l+1)\chi\approx 0,\quad \chi=\rho^{\gamma};\qquad \chi(\rho)\sim\rho^{l+1};\quad \underline{R(\rho)\sim\rho^{l}}.$$
$$\gamma(\gamma-1)=l(l+1);\quad \gamma_1=-l,\ \underline{\gamma_2=l+1}.$$

Знайдемо вид $\chi(\rho)$ у граничному випадку $\rho\to\infty$

$$\chi''-2\varepsilon\chi\approx 0,\quad \chi\sim e^{-\sqrt{2\varepsilon}\rho},\quad \underline{R(\rho)\sim\frac{e^{-\sqrt{2\varepsilon}\rho}}{\rho}}.$$

Розв'язок будемо шукати у вигляді

$$\boxed{R(\rho)=e^{-\sqrt{2\varepsilon}\rho}\rho^{l}w(\rho)}.$$

Рівняння для допоміжної функції $w(\rho)$ (наведені «готові» результати для похідних $R(\rho)$)

$$\beta=\sqrt{2\varepsilon};$$

$$R(\rho)=\rho^l e^{-\beta\rho}w(\rho)\quad \left|\cdot\left[-2\varepsilon-\frac{l(l+1)}{\rho^2}+\frac{2Z}{\rho}\right]\right.$$

$$R'(\rho)=\rho^l e^{-\beta\rho}\left[\left(\frac{l}{\rho}-\beta\right)w+w'\right]\quad \left|\cdot\frac{2}{\rho}\right.$$

$$R''(\rho)=\rho^l e^{-\beta\rho}\left\{w''+2\left(\frac{l}{\rho}-\beta\right)w'+\left[\frac{l(l+1)}{\rho^2}-\frac{2l\beta}{\rho}+\beta^2\right]w\right\}\quad |\cdot 1$$

$$\boxed{\rho w''(\rho)+2\left(l-\beta\rho+1\right)w'(\rho)+2\left[Z-\beta\left(l+1\right)\right]w(\rho)=0}$$

Введемо ще одну змінну $\xi=2\beta\rho$.

$$\boxed{\xi w''(\xi)+\left(2l+2-\xi\right)w'(\xi)+\left[\frac{Z}{\beta}-\left(l+1\right)\right]w(\xi)=0}$$

Розв’язок цього рівняння шукаємо у вигляді степеневого ряду

$$w(\xi)=\sum_{k=0}^{\infty}a_k\xi^k\ |\cdot\xi$$

$$w'(\xi)=\sum_{k=0}^{\infty}ka_k\xi^k\ \left|\cdot\left(2l+2-\xi\right)\right.$$

$$w''(\xi)=\sum_{k=0}^{\infty}k(k-1)a_k\xi^k;\left|\cdot\left[\frac{Z}{\beta}-\left(l+1\right)\right]\right.$$

Знаходимо рекурентне співвідношення

$$a_{k+1}=\frac{\left(k+l+1-\dfrac{Z}{\beta}\right)}{(k+1)(2l+2+k)}a_k;\quad k=0,1,2,\ldots.$$

Для великих значень $k>>1$

$$a_{k+1}\approx\frac{a_k}{k}\sim\frac{a_0}{k!},\Rightarrow,\quad w(\xi)\approx a_0\sum_{k=0}^{\infty}\frac{\xi^k}{k!}=e^{\xi};$$

$$R(\xi)\sim e^{\xi/2}\,|_{\xi\to\infty}\to\infty!$$

Отже, ряд потрібно обірвати при деякому скінченному значенні $k=n_r$:

$$k=n_r,\quad a_{n_r}\neq 0,\quad a_{n_r+1}=0,\Rightarrow,\quad \boxed{n_r+l+1-\frac{Z}{\beta}=0}$$

$n_r=0,1,2,\ldots$ – це радіальне квантове число. Введемо головне квантове число $n=n_r+l+1,\ n=1,2,3,\ldots$ та знайдемо енергію електрона в одноелектронному атомі

$$\beta_n = \frac{Z}{n}; \quad \varepsilon_n = \frac{\beta_n^2}{2} = \frac{Z^2}{2n^2}; \quad E_n = -E_0\varepsilon_n; \quad E_0 = \frac{\mu e^4}{\hbar^2};$$

Енергія залежить тільки від головного квантового числа:

$$\boxed{E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \ldots}$$

Радіальна частина хвильової функції виражається через узагальнені поліноми Лагерра $L_n^m(\xi)$. ($L_n(\xi)$ – поліноми Лагерра)

$$R_{nl}(\xi) = A_{nl}\xi^l e^{-\frac{\xi}{2}} L_{n+l}^{2l+1}(\xi); \quad L_n^m(\xi) = \frac{d^m}{d\xi^m}\left(L_n(\xi)\right);$$

$$L_n(\xi) = \frac{1}{n!}e^{\xi}\frac{d^n}{d\xi^n}\left(e^{-\xi}\xi^n\right).$$

ВИПАДКОВЕ ВИРОДЖЕННЯ (Accidental degeneration)

В загальному випадку фінітного руху в центральному полі енергія залежить від двох квантових чисел, крім особливих окремих випадків (кулонівське поле, сферичний осцилятор)

Це тип виродження, обумовлений деякими особливостями системи або функціональної форми розглянутого потенціалу, і пов’язаний, можливо, з прихованою динамічною симетрією в системі.

Ця прихована симетрія також призводить до збереження величин (інтегралів руху), які часто нелегко ідентифікувати. Існування прихованої симетрії приводить до додаткового виродження в дискретному енергетичному спектрі. Випадкове виродження може бути пов’язане з тим, що група гамільтоніана не є повною. Ці виродження пов’язані з існуванням замкнених орбіт в класичній фізиці.

В кулонівському полі є додатковий інтеграл руху:

$$\hat{\vec{A}} = \frac{\mu\alpha\hat{\vec{r}}}{r} + \frac{1}{2}\left(\hat{\vec{L}} \times \hat{\vec{p}} + \hat{\vec{p}} \times \hat{\vec{L}}\right); \quad \hat{\vec{l}} = \frac{\hat{\vec{L}}}{\hbar}; \quad \alpha = Ze^2;$$

$$\left[\hat{H}, \hat{\vec{A}}\right] = 0; \quad \left[\hat{H}, \hat{\vec{l}}\right] = 0; \quad \left[\hat{l}_i, \hat{A}_k\right] = i\varepsilon_{ikl}\hat{A}_l;$$

Задача про рух у кулонівському полі вирішується як сферичних, так і в параболічних координатах. Гамільтоніан має групу симетрії O(4), а не O(3), тобто обертань не в тривимірному, а в чотиривимірному просторі.