Теор. физика.

Кл. механика осн. на сист. ODY: $x(t), p(t)$.

частицы:
- ур. Ньютона
- ур. Лагранжа
- ур. Гамильтона

Система ур. в частн. произв. (1 частн. пр.):
- Гамильтона - Якоби;

$E(x, t)$

волны

Оптика, теор. электр. - ур. в частн. произв. 2го порядка. физ полей

Кв. механика

Прибл.: ч. п. 1 порядка - лучевая оптика
Расшир. Гам. - Як. 2 ч. пр. - волновая механика
1920 - работа Э. Шредингера.

Кл. мех.

Потенц. поле

$\vartheta(x)$ $T(\dot{x}) = m\dot{x}^2/2$; $\mathcal{L}(x, \dot{x}) = T(\dot{x}) - V(x) \Rightarrow$ ур-е Лагранжа.

$x(t), p(t)$

$p = m\dot{x}$

$H(x, p) = T(p) - V(x)$; $T(p) = p^2/2m$

полн. эн.

$p \cdot \dot{x} - \mathcal{L}(x, \dot{x}) = H(x, p)$ - ф-я Гамильт.

- ур. Гам:

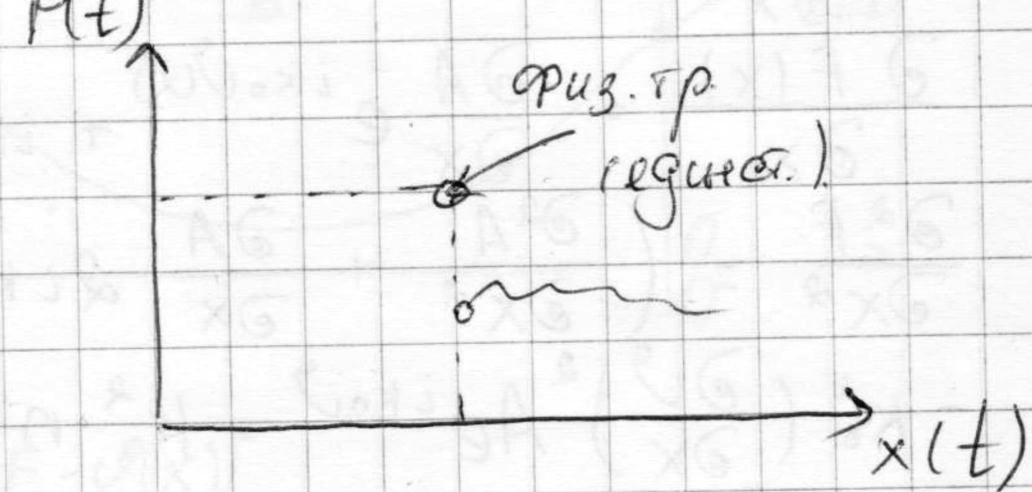
$$\begin{cases} \dot{p} = \dfrac{\partial H(x,p)}{\partial x} \\ \dot{x} = \partial H / \partial p \end{cases}$$

Скобка Пуассона

$$\{ f(x, p), \varphi(x, p) \} \overset{def}{=} \frac{\partial f(x,p)}{\partial x} \cdot \frac{\partial \varphi(x,p)}{\partial p} - \frac{\partial (f(x,p))}{\partial p} \cdot \frac{\partial u}{\partial x}$$

$\dot{p} = \{p, H\}$

$\dot{x} = \{x, H\}$



$$S(t) = \int_{t_0}^{t} \mathcal{L}(x(t), \dot{x}(t))\, dt$$

част. на траект.

Разм.: Эрг. в сек.

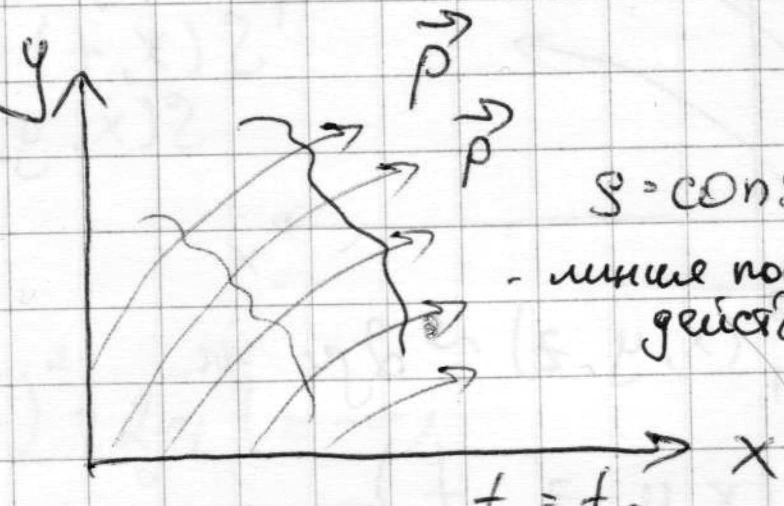
$$\begin{cases} \dfrac{d}{dt} S(t) = \mathcal{L}(x(t), \dot{x}(t)) \\ \dfrac{\partial S}{\partial x} = p \end{cases}$$

$$\boxed{\frac{dS}{dt} = -H(x, p)}$$

- ур. Г-Я

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -H\left(x, \frac{\partial S}{\partial x}\right) = -\left(\frac{1}{2m}\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2 + V(x)\right)$$

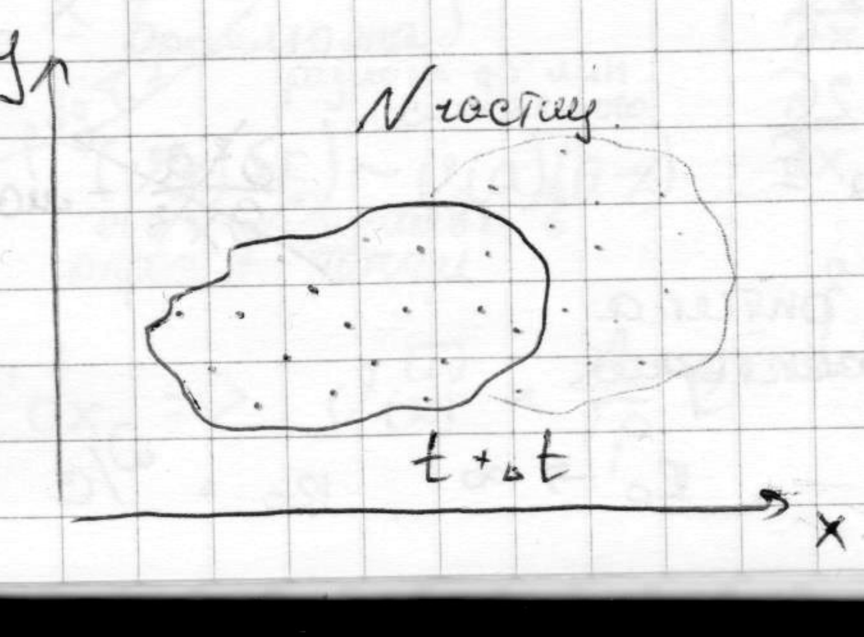
$S = S(x, t)$



• Метод характеристик.

$S(x, t) = -E \cdot t + S(x, y, z)$

$\left(\frac{\partial}{\partial x} S\right)^2 = 2m\left(E - 2S(x)\right)$



$N/V = \rho$ - объемн. плотн. частиц. $N = const$.

Закон сохр. числа частиц.

$\vec{g} = \rho \cdot \vec{v}$ - вектор плотн. числа частиц.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + div(\rho \cdot \vec{v}) = 0$$

$$\int_V \frac{\partial \rho}{\partial t} dV = \dot{N}(t) = -\int_V div(\rho \cdot \vec{v}) = -\int_\Sigma \rho(\vec{v}, d\vec{\Sigma})$$

$$\vec{p} = m\vec{v} = grad\, S(x, y, z, t)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + div(\rho\, {}^1\!/\!_m\, \vec{\nabla} S) = 0$$

Оптика

$\vec{K} \quad K(x, y, z) = K_0 \cdot n(x, y, z) \qquad K_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0} = \frac{2\pi}{2\pi c}\omega = \omega/c$

$\lambda_0 = T \cdot C = 2\pi/\omega \cdot c$

$\lambda(x, y, z) = T \cdot \underbrace{V(x, y, z)}_{\text{фазовая ск.}}$

$$f(x, y, z, t): \boxed{\Delta f(x, y, z, t) - 1/v^2(x, y, z) \cdot \frac{\partial^2 f(x, y, z, t)}{\partial t^2} = 0}$$

$$f(x, y, z, t) = A\exp(i k_0 \Theta(x, y, z, t))$$

$f(x, y, z, t) = F(x, y, z)\exp(i\omega t)$ - ур. Гельмгольца.

$$\Delta F(x, y, z) = \omega^2/v^2(x, y, z)\, F(x, y, z) = k^2(x, y, z) \cdot F(x, y, z) = K_0^2\, n^2_{(x,y,z)} F(x, y, z)$$

$F(x, y, z) = A\exp(i k_0 \vartheta(x, y, z))$ ϑ - мал.

$\exists\ k_0 \to \infty \Rightarrow 2\pi/\lambda_0 \to \infty \Rightarrow \lambda_0 \to 0$

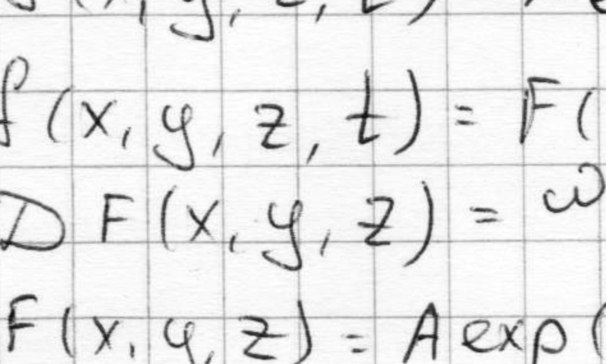
$$\frac{\partial^2 F(x)}{\partial x^2} = -k_0^2 n^2(x) F(x)$$

$$\frac{\partial F(x)}{\partial x} = \frac{\partial A}{\partial x} e^{ik_0\vartheta(x)} + ik_0 \frac{\partial \vartheta}{\partial x} A e^{ik_0\vartheta(x)}$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} = \left(\frac{\partial^2 A}{\partial x^2} + \frac{\partial A}{\partial x} 2ik_0 \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + ik_0 \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} A - k_0\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x}\right)^2 A\right)\exp(ik_0\vartheta)$$

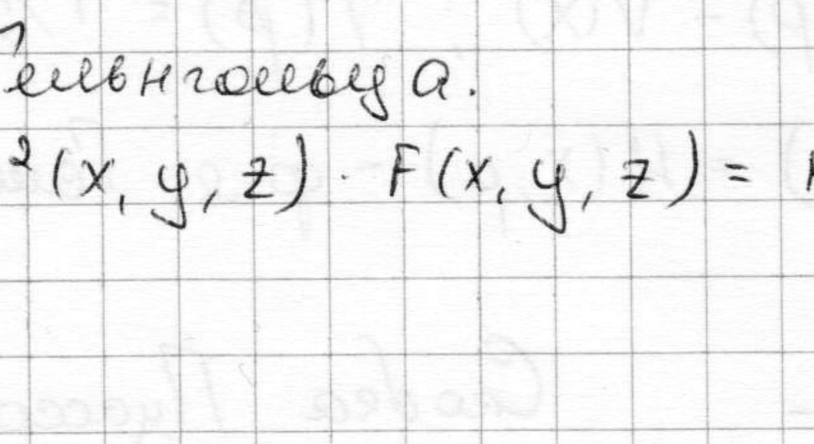
$$-k_0^2\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x}\right)^2 A e^{ik_0\vartheta} = -k_0^2 n^2 A e^{ik_0\vartheta}$$

$\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x}\right)^2 = n^2$ - ур-е лучей.



$p(t),\ x(t)$
$S(x, t)$
$S(x, y, z)$

ур. Г-Я



$n^2(x, y, z) \sim (2\mu(E - \vartheta(x, y, z)))$ μ - масса частиц.

ур. Макс. Волны.

$E(x, y, z, t)$

$$\Delta E = 1/c^2\, n^2(x, y, z)\, \frac{\partial^2}{\partial t^2} E.$$

$\cancel{\frac{\partial^2 a}{\partial x^2}}$ - мал.

$$K_0^2\, (\vec{\nabla}\varphi)^2 = n^2(x, y, z)$$

есть $\frac{\partial^2}{\partial t^2} \longrightarrow$ лучевая оптика
лучи - траектория

$k: \ a\frac{\partial^2}{\partial x^2}\varphi + 2\frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial a}{\partial x} = 0$

$E = \underbrace{a e^{ik_0\varphi(x)}}_{\text{коорд.}} \cdot \underbrace{e^{i\omega t}}_{\text{врем. част.}} \qquad k_0 \to \infty,\ k_0 = \omega/c.$

$\operatorname{div}(a^2 \cdot \vec{\nabla}\varphi) = 0$ — ещё одна аналогия $a^2 \sim \rho$

$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \cdot \vec{\nabla} S) = 0$

$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ стац. случ. ρ не зависит от t.

Вывод: есть путь из волнового в механику, мы должны описать механику волновым ур-ем.

$\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ и должна появиться волновая ф-я

$\psi(x, y, z, t)$ волновая ф-я

$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, \cancel{y}, \cancel{z}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \vartheta(x)\right)\psi(x,t)$ (const, эрг·сек; одном. случай)

комплексная

$\psi(x,t) = U(x) \cdot e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$

$E\, U(x) \cdot \cancel{e^{-\frac{iEt}{\hbar}}} = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \vartheta(x)\right) \cdot U \cancel{e^{-\frac{iEx}{\hbar}}}$ — ур. Гельмгольца

Стационарное ур-ие Шредингера

if $\hbar \to 0$, то из ур-я получится механика!

получить ур-ие Г-Я и закон сохр. частиц.

$\partial^2/\partial x^2\, U = (\vartheta(x) - E)/\hbar^2) \cdot 2\mu \cdot U(x)$

$k_0 = 2\pi/\lambda_0 \longrightarrow 1/\hbar$

$U(x) = a(x) \cdot e^{i\frac{S(x)}{\hbar}}$ — ф-я действия $\quad k_0 \varphi \sim \frac{S(x)}{\hbar}$

$1/\hbar^2 : (\vec{\nabla} S)^2 = 2\mu(E - \vartheta)$ — полная эн-я $\quad \frac{\partial^2 a(x)}{\partial x^2}$

$1/\hbar : \operatorname{div}(a^2 \vec{\nabla} S) = 0$

$S(x)$ — это класс действие (ур. Г-Я).

$\hbar \to 0 \quad \rho \to a^2(x)$

$\operatorname{div}(a^2 \cdot \vec{\nabla} S) = 0$

$\partial/\partial x\,(a^2 \partial/\partial x\, S) = 0.$

$2a\frac{\partial a}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial x} S + a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} S = 0$

$2\frac{\partial a}{\partial x}\underbrace{\frac{\partial S}{\partial x}}_{=p \text{ импульс}} + a \cdot \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} = 0.$

$\frac{\partial a}{\partial x} \cdot a = -\frac{1}{2}\frac{\partial P}{\partial x} \cdot P$

$\frac{\partial}{\partial x}\ln a = -\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x}\ln p$

$\ln a = \ln 1/\sqrt{p}.$

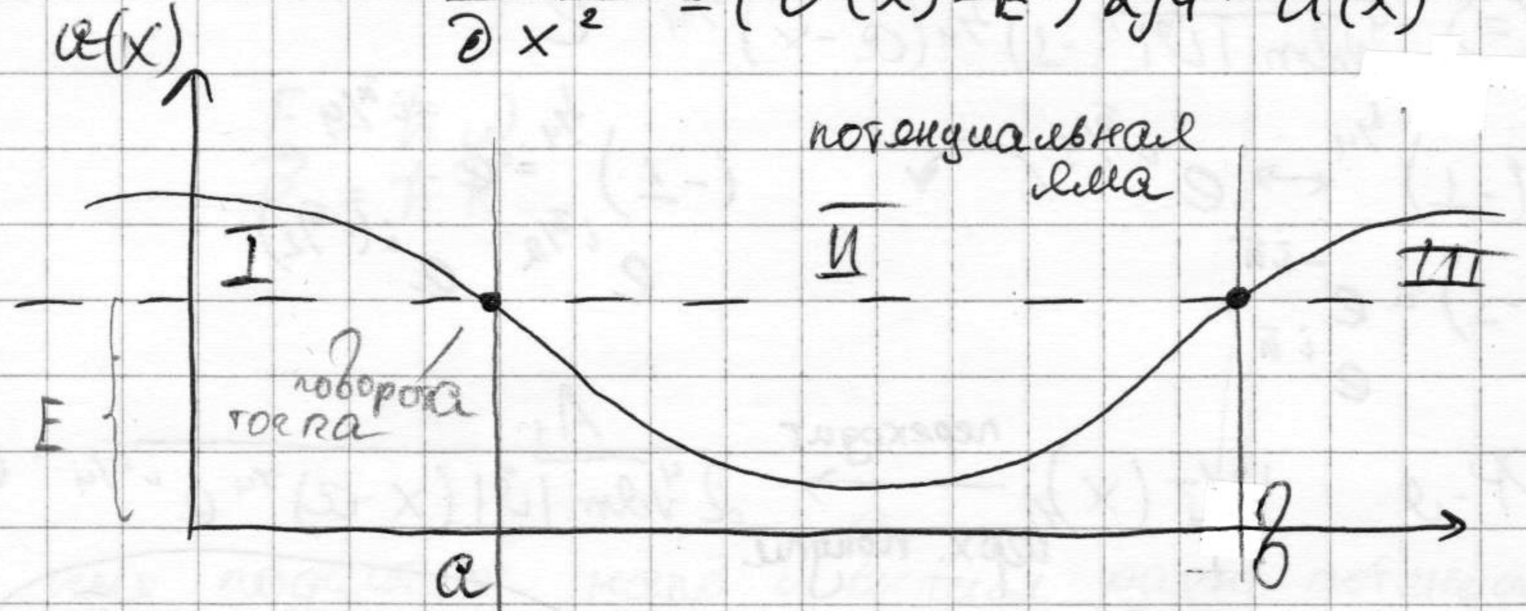
$a(x) = A/\sqrt{p}$

$E - \vartheta = p^2/2m$

$2m(E - \vartheta) = p^2$

$p = \sqrt{2m(E - \vartheta)}$

$\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = (\vartheta(x) - E)\, 2\mu \cdot U(x)$



$P(x) = \sqrt{2m(E - \vartheta(x))}$

$P^{(I)}_{(x)} = \pm i\sqrt{2m(\vartheta(x) - E)}$ — число мнимый импульс

$P^{(III)}_{(x)} = \pm i\sqrt{2m(\vartheta(x) - E)}$

$P^{(II)}_{(x)} = \sqrt{2m(E - \vartheta(x))}$

$U(x) = a(x)\, e^{i S/\hbar}$

$U(x) = A/\sqrt{p} \cdot e^{i S/\hbar}$ — решение в квази-

$p = \sqrt{2m(E - \vartheta(x))}$ — классическом приближении.

Метод ВКБ (Вентцеля - Крамерса - Бриллюэна) $\quad \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2 = 2\mu(E - \vartheta)$

I. $U^{(I)}_{(x)} = \frac{A}{\sqrt{p}} e^{i\frac{S(x)}{\hbar}}$ — найти из ур-я Г-Я $\quad$ разлож. до мн. слагаемого (вбл. т.) $(\vartheta(x) - E) \sim \vartheta'(a)(a - x)$ — это справедливо в окрестн. точки. $\quad \frac{\partial S}{\partial x} = \sqrt{2\mu(E - \vartheta)}$

$P = (\sqrt{2m(\vartheta(x) - E)}) = \sqrt{2m\,\vartheta'(a)(a - x)}$

$S = \int_x^a \sqrt{2\mu(E - \vartheta)}\,dx = \pm i\int_x^a \sqrt{2m(\vartheta'(a)\underbrace{(a - x)}_{(\vartheta - E)})}\,dx \Rightarrow \vartheta^{(I)}_{(x)} = \frac{A}{\sqrt{p}} e^{-\int_x^a \sqrt{p}\,dx}$

$$E \quad iA_3\frac{\partial}{\partial t}\Psi(x,t) = \left(-\frac{A_1^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\vartheta(x)\right)\Psi(x,t)$$

~ — существенно.

$$\Psi(x,t) = e^{-iEt}\cdot W(x) \qquad \left(-\frac{A_1}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\vartheta(x)-E\right)W(x)=0$$

$$\underline{W_I(x)} \approx \frac{A_1}{2\sqrt{p}}e^{-\int_x^a p\,dx} + \cancel{\frac{A_2}{\sqrt{p}}e^{+\int_x^a p\,dx}}$$

реш-е 1-ой обл-сти.

$$U = \underline{W_{II}} \approx \frac{A_2}{\sqrt{p}}e^{+\int_a^x p\,dx} + \frac{B_2}{\sqrt{p}}e^{-i\int_a^x p\,dx}$$

$p = \sqrt{2m(E-\vartheta(x))}$ т.к. полн. эн-я больше потенц.

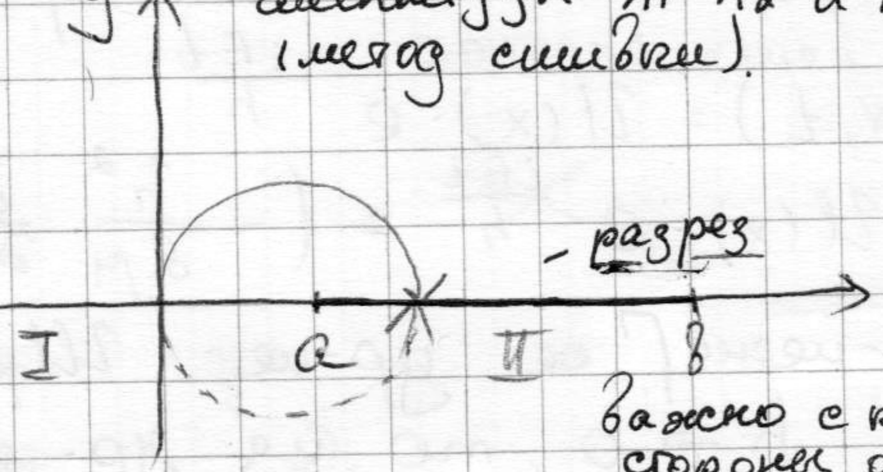
$$P = \sqrt{2m\,\underbrace{(\vartheta(x)-E)}_{x}} > 0. \qquad A_2 = 0.$$

$$P(x)\big|_a = 0 \qquad P(x)\big|_b = 0.$$

интегралы в степени e фазы будут действ.

$$\underline{W_{III}(x)} \approx \frac{A_3}{2\sqrt{p}}e^{-\int_b^x p\,dx}$$

переходя 2-мя эти способами мы свяжем амплитуды A_1, A_2 и B_2 (метод сшивки).



Вид ф-ии определен, а параметра A_1, A_2 и B_2 нет. нужно чтоб осталась одна const

Крамерс:

Возьм. ось x, и введем компл. пл-ть

– разрез

важно с какой стороны обход (плоскость многозначна)

$$\vartheta(x) = \vartheta(a)+\dot\vartheta(a)(x-a) = E+|\dot\vartheta(a)|(a-x)$$

$$\int_x^a\sqrt{2m(E+|\dot\vartheta|(a-x)-E)}\,dx = \sqrt{2m|\dot\vartheta|}\int_x^a\sqrt{a-x}\,dx = \tfrac{2}{3}\sqrt{2m|\dot\vartheta|}(a-x)^{3/2}$$

$$W_I(x) = \frac{A_1}{2\sqrt[4]{2m|\dot\vartheta|}(a-x)^{1/4}}e^{-\frac{2}{3}\sqrt{2m|\dot\vartheta|}(a-x)^{3/2}}$$

— ф-я вблизи точки поворота

II: $p = \sqrt{2m(E-\vartheta(x))}$

$$p = \sqrt{2m(E-E+|\dot\vartheta|(x-a)} = P = \sqrt{2m|\dot\vartheta|}\cdot\sqrt{x-a}.$$

$$\int_a^x P\,dx = \tfrac{2}{3}\sqrt{2m|\dot\vartheta|}(x-a)^{3/2}$$

$$W_{II}(x) = \frac{A_2}{\sqrt[4]{2m|\dot\vartheta|}(x-a)^{1/4}}e^{+i\frac{2}{3}\sqrt{2m|\dot\vartheta|}(x-a)^{3/2}} + \frac{B_2}{\sqrt[4]{2m|\dot\vartheta|}(x-a)^{1/4}}e^{-i\frac{2}{3}\sqrt{2m|\dot\vartheta|}(x-a)^{3/2}} =$$

$$(-1)^{3/2} = \pm i \qquad (-1)^{3/2} = \left((-1)^3\right)^{1/2} = (-1)^{3/2} \;(?)\; \text{— разные края разреза} \qquad \cdot(-1)^{3/2}\cdot(a-x)^{3/2}$$

$$= \frac{A_2}{\sqrt[4]{2m|\dot\vartheta|}(-1)^{1/4}(a-x)^{1/4}}e^{i\frac{2}{3}\sqrt{2m|\dot\vartheta|}(-1)^{3/2}(a-x)^{3/2}} + \frac{B_2}{\sqrt[4]{2m|\dot\vartheta|}(-1)^{1/4}(a-x)^{1/4}}e^{-i\frac{2}{3}\sqrt{2m|\dot\vartheta|}\cdot}$$

$$(-1)^{1/4} \leftrightarrow e^{i\pi/4} \qquad (-1)^{1/4} = e^{-i\pi/4} \qquad (-1)^{1/4}\quad (-1)^{1/2} \quad e^{i\pi/4}\quad e^{i\pi/2}$$

$$e^{i\pi/2} \quad e^{i(-\pi/2)} \qquad e^{-i\pi/4}\quad e^{-i\pi/2}$$

$$(-1) = e^{-i\pi}, \quad e^{i\pi}$$

$$\text{Ф-я}\quad W_I(x) \xrightarrow[\text{верх. полупл.}]{\text{переходит}} \frac{A_1}{2\sqrt[4]{2m|\dot\vartheta|}(x-a)^{1/4}e^{i\pi/4}}e^{-\frac{2}{3}\sqrt{2m|\dot\vartheta|}(x-a)^{3/2}i}$$

$$\frac{A_1}{2\sqrt{2m|\dot\vartheta|}}e^{-\frac{i\pi}{4}} = \frac{B_2}{\sqrt[4]{2m|\dot\vartheta|}} \Rightarrow \boxed{B_2 = \frac{A_1}{2}e^{-i\pi/4}} \text{ — условие сшивки.}$$

$$W_I \xrightarrow{\text{нижн. п/п.}} \frac{A_1}{2\sqrt[4]{2m|\dot\vartheta|}(x-a)^{1/4}\cdot e^{-i\pi/4}}e^{\frac{2}{3}\sqrt{2m\dot\vartheta}(x-a)^{3/2}i} \Rightarrow \boxed{A_2 = e^{i\pi/4}\cdot\frac{A_1}{2}}$$

$$W_{II}(x) = A_1\cancel{\tfrac{1}{2}}\frac{1}{\sqrt[4]{2m|\dot\vartheta|}}\frac{1}{(x-a)^{1/4}}\cos\left(\int_a^x p\,dx+\pi/4\right).$$

в 3-ей обл. делаем такой же переход и останется одна константа A_3 через A_1 (считаем, что уже сделали).

задача всё ещё не завершена т.к. есть парам. E.

Общая формула сшивки

модуль, чтоб не размышлять из какой зоны в какую переходим.

$$\frac{c}{2\sqrt{p}}e^{-\frac{1}{\hbar}\left|\int_a^x p\,dx\right|} \longrightarrow \frac{c}{\sqrt{p}}\cos\left(\frac{1}{\hbar}\left|\int_a^x p\,dx\right| - \frac{\pi}{4}\right).$$

параметра E

Принцип квантования Борна – Зоммерфельда

при переходе

Напишем как выглядит ф-ия из 1 во 2-ую, а затем из 3-ей во 2ую. Они будут отличаться, а должны совпасть полностью, so let's see

$$W_{II} = \frac{C}{\sqrt{p}}\cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_a^x p\,dx - \frac{\pi}{4}\right)$$

$$\tilde{W}_{II} = \frac{\hat{C}}{\sqrt{p}}\cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_x^b p\,dx - \frac{\pi}{4}\right)$$

а должно быть $W_{II} = \tilde{W}_{II}$ (везде).

$$\begin{cases} \frac{1}{\hbar}\int_a^b p\,dx - \frac{\pi}{2} = n\cdot\pi \\ C = (-1)^n\hat{C} \end{cases}$$

если эти усл-я равны, то ф-ии совпадают.

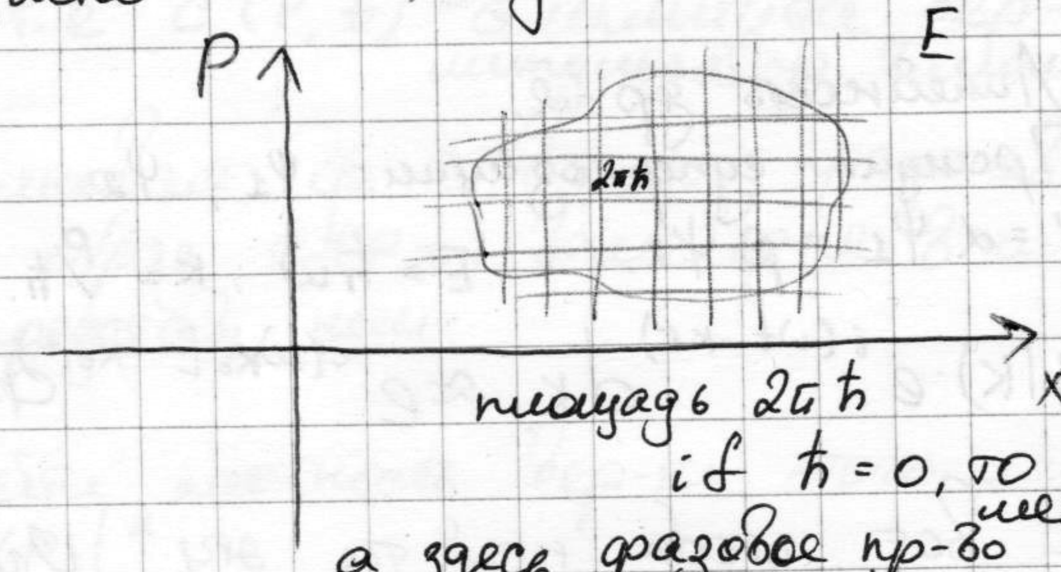
№В) Зафиксировав E мы можем получить единую функцию не $\forall E$ для I-ой, II-ой, III-ей зон.

$$\int_a^b \sqrt{2m(E - V(x))}\,dx = \left(\frac{\pi}{2} + n\pi\right)\hbar = \left(\frac{1}{2}+n\right)\pi\cdot\hbar$$ — нужно найти такую E.

приближ. инт.

$$2\int_a^b \frac{p\,dx}{2\pi\hbar} = n + \frac{1}{2} \qquad \oint \frac{p\,dx}{2\pi\hbar} = n + \frac{1}{2}$$

$2\pi\hbar$, $n = 0, 1, 2, \ldots$ $\qquad C = (-1)^n\hat{C}$



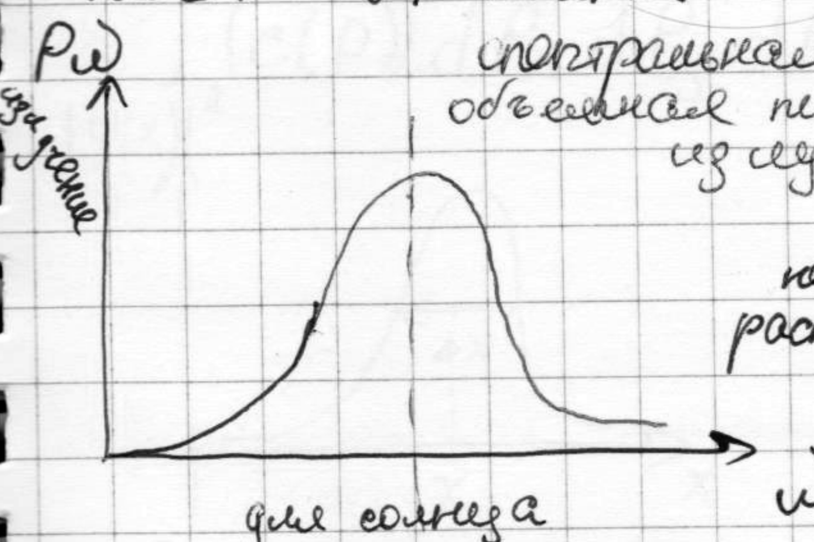
площадь $2\pi\hbar$

if $\hbar = 0$, то классика механика

а здесь фазовое пр-во клеточное (new).

Некоторые аспекты. 1900.

1901. – М. Планк.



для солнца максимум зеленый.

$$\rho_{кл.}(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^2}kT \qquad \hbar = 10^{-27}\ эрг\cdot сек$$

$$\rho_{М.П} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

1905. А. Эйнштейн. – Noble Prise (не теория отн-ти).

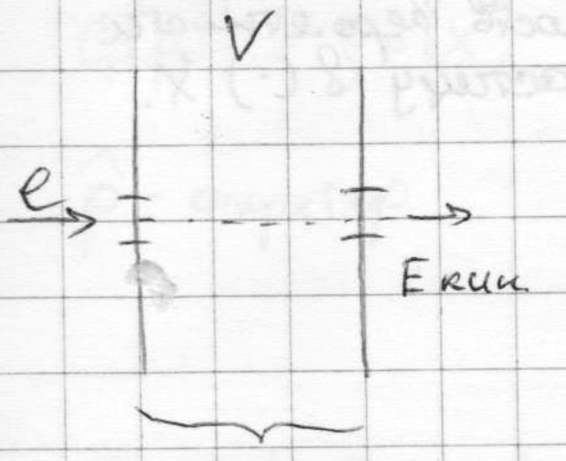
фотоэффект. (до него невозможно было объяснить фотоэффект.)

волны ω $\vec{k}$ — частицы (фотоны) E энергия, $\vec{p}$ импульс

$$E = \hbar\omega, \quad \vec{p} = \hbar\vec{k}$$

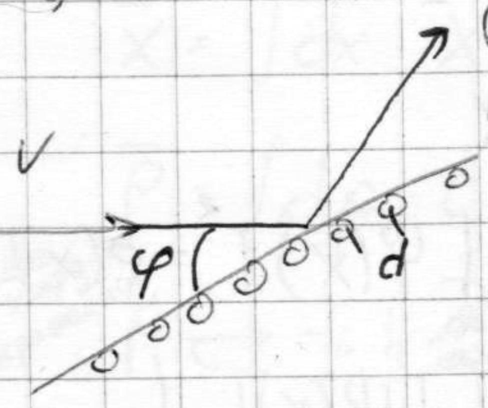
Томсон Тартаковский.

Имеются обкладки конденсатора, на них подается напр и вычисл разн потенциалов



$$\frac{p^2}{2m} = E_{кин} = e\cdot V$$

$$m_0 = 9\cdot 10^{-28}$$



λ – ?

$n\cdot\lambda = 2\cdot d\cdot\sin\varphi$.

если удовл. такому уравн., то происх. отраж.

можно выразить λ.

$\vec{p}E \leftrightarrow \lambda \qquad k = \frac{2\pi}{\lambda}$

$p = \sqrt{2meV} \Rightarrow \lambda = \frac{2\pi\hbar}{p}$ длина волны Де-Бройля.

Уравнение Шредингера для свободного движения.

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

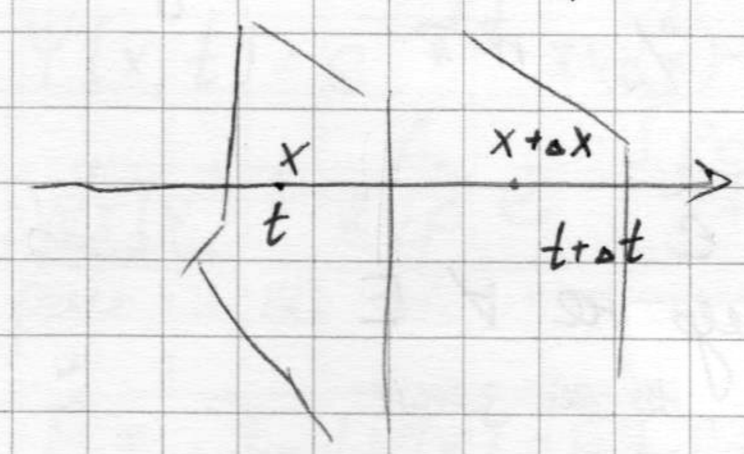
$V = const = 0$.

$$\psi(\vec{r}, t) = A\cdot e^{-i/\hbar(E\cdot t - \vec{p}\cdot\vec{r})}$$

$$\varphi(t, \vec{r}) = Et - \vec{p}\cdot\vec{r}$$

Плоская волна. (фазовый фронт – пл-ть $\perp \vec{p}$).

Определение скорость фазового фронта.



$\vartheta = E/p$ ⊜, где E – полная энергия. ⊜ $\vartheta_{фазовая} = \frac{p}{2m}$

остается связать E с p, подставляем!

$E = \frac{p^2}{2m} = E_{кин.}$

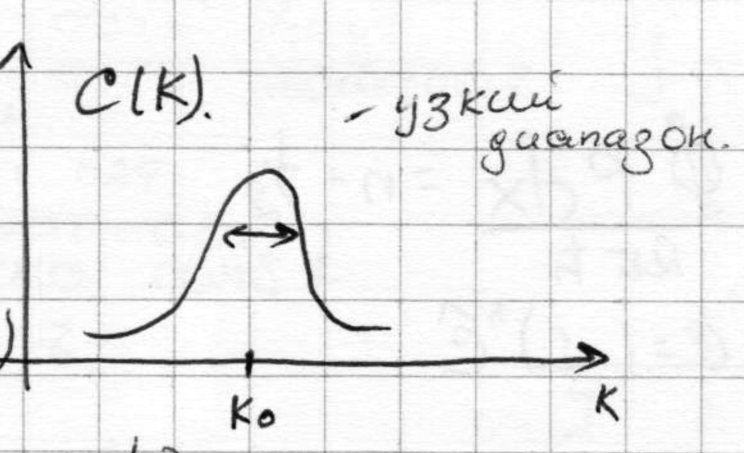
$\vartheta_{груп.}$

1. Линейность ур-я.
2. Принцип суперпозиции. ψ_1, ψ_2.

$\psi = \alpha\psi_1 + \beta\psi_2$.

$E = \hbar\omega$; $k = p/\hbar$.

$$\int_{k_0-\Delta k}^{k_0+\Delta k} C(k)\cdot e^{i(\omega t - kr)} dk \approx e^{-i(\omega_{k_0} t - k_0 r)} \cdot \varphi(r,t)$$



так вот, чтобы найти эту $\vartheta_{группов.} = \frac{d\omega}{dk}$ дифференцируем!

k $\vartheta_{фазов.} = \omega/k$.

волновой вектор $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda_{Д-Б}} = \frac{p}{\hbar}$

$\lambda_{Д-Б} = \frac{2\pi\hbar}{p}$

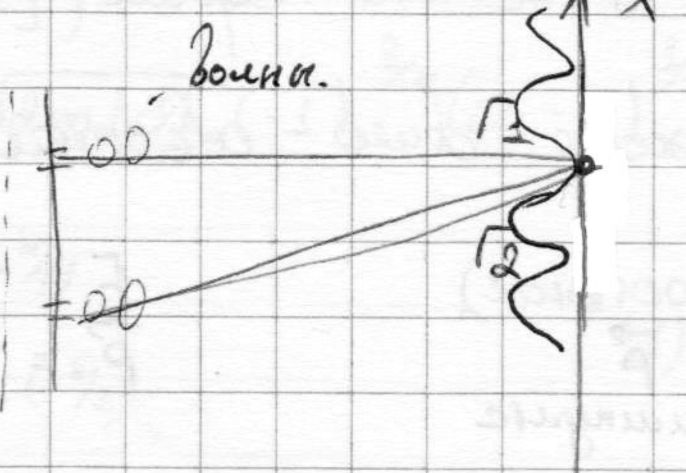
$\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}}\,\mathring{A}$ $\lambda \sim 12\,\mathring{A}$.

разность потенциалов

Статистическое истолкование $\psi(x)$ – волновой ф-ии.

его предложение М – Борн.

1. Принцип суперпозиции.
2. Интерференция Юнга.



$$\psi(x) = C_1 e^{i(Et - kr_1)} + C_2 e^{i(Et - kr_2)}$$

одна и таже точка, отложенная из разных. точек.

интенсивность волны $(|\psi(x)|)^2 = C_1^2 + C_2^2 + 2C_1C_2\sin(k(r_1 - r_2)) = \rho(x)$.

плотность вероятности найти частицу в (·) X.

$\psi(x)$ – Амплитуда вероятности. X.

на теорвере так не говорить!

$|\psi(x)|^2 = \rho(x)$

$\psi_{Д-Б}(x,t) = A\cdot e^{-i(\omega t - p\cdot r)}$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1.$$

частица ∃-ет можем найти ⇒ нормир.

$\rho_{Д-Б} = |\psi_{Д-Б}|^2 = A^2$.

$\psi_p = A\cdot e^{i\cdot p_x\cdot x}$

$\psi_{p'} = A\cdot e^{i\cdot p_x'\cdot x}$

$$A^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i x/\hbar (p_x - p_x')} dx = 0 \quad p \neq p'$$

$= \infty \quad p = p'$

$\delta(p_x - p_x')$.

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\alpha x} dx = \delta(x)$$

норма такой ф-ии ∞-на.

$A = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}$

эти инт-ли отличаются $\hbar$.

Разложение по этому базису какую-нибудь ф-ию.

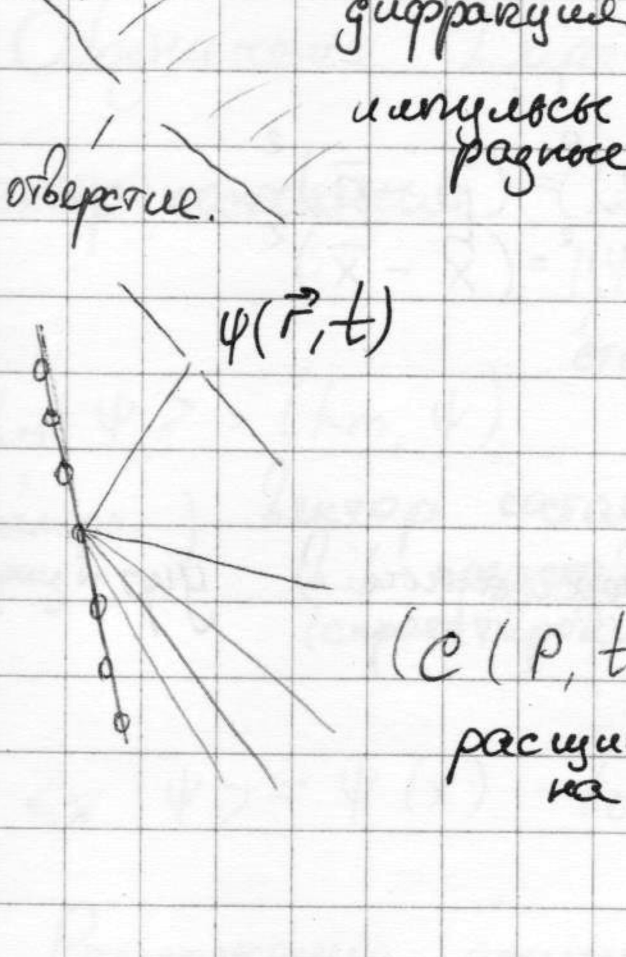
$$\psi(\vec{r},t) = \int C(\vec{p},t)\cdot e^{-i(E\cdot t-(\vec{p},\vec{r}))}\frac{1}{(2\pi\hbar)^{2/3}}\,dP_x\,dP_y\,dP_z$$ – волновая ф-ия состояния как ф-я координаты.

– разложение в инт. Фурье.

дифракция

импульсы разные (от противоположн. сторонк).

отверстие.



$\psi(\vec{r},t)$

знаеет можем сделать обратное преобраз. Фурье.

$$C(p,t) = \int \psi(\vec{r},t)\, e^{i(Et-(\vec{p},\vec{r}))}/(2\pi\hbar)^{2/3}\,dx\,dy\,dz$$

P – случайная величина

т.е $C(p,t)$ – амплитуда вер-ти импульса p в момент t.

$(C(P,t))^2$

расщипили волну на составляющие

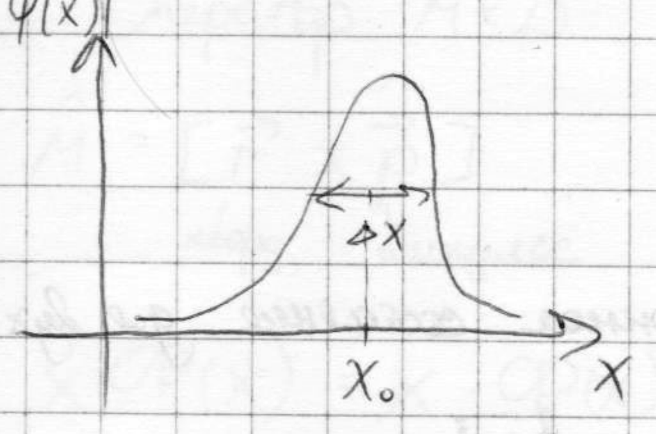
$\psi(x,t)$ – волновая ф-я в коорд. представлении, а её Фурье образ $C(P,t)$ волн. ф-я в импульском представлении.

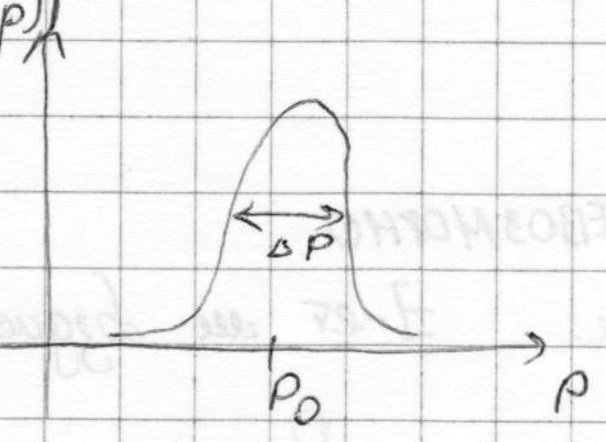
Можем найти плотность вер-ти этого импульса

$\rho_P(P) = |C(P)|^2$

$\rho_x(x) = |\psi(x)|^2$

$$\int |C(P)|^2\,dP_x\,dP_y\,dP_z \overset{?}{=} \int |\psi(x)|^2\,dx\,dy\,dz = 1$$ проверить?





$\Delta x\cdot\Delta p > \frac{\hbar}{2}$ соотношение неопределенности

в разных базисах x – ем одно и тоже состояние.

$$x\,|\psi(x)|^2 \quad = \int x\,|\psi(x)|^2 dx = \bar{x} = \int \psi^*(x)\cdot x\cdot\psi(x)\,dx$$

$$P\,|C(P)|^2$$

$$\bar{P} = \int C^*(P)\cdot P\,C(P)\,dp \overset{?}{=} \int \psi^*(x)\cdot\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi(x)\,dx$$

переписать в координатное представлении.

6.04.15.

X, P – случ. непр. $-\infty < x < \infty$, $-\infty < p < \infty$

коорд-ти, амплитуд

амплитуд вер-ти: $\psi(x)$, $C(p)$ – волновые функции в координатном или импульсном представлении.

$|\psi_x(x)|^2 = \rho(x)$ – плотность вер-ти.

$|C_p(p)|^2 = \rho_P(x)$ –

$\hat{p}$ – оператор

if мы хотим найти числ. ожид. коор-та, then

$$\bar{x} = \int dx\cdot x\cdot\rho(x) = \int dx\,\psi^*(x)\,x\,\psi(x)$$

$$\bar{P} = \int dp\; C^*(p)\cdot p\cdot C(p) \overset{?}{=} \int dx\,\psi^*(x)\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi(x)$$ same

замена импульса на его коорд-ое выражение

$$P \longrightarrow -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$$

$\hat{p} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$
$$\begin{cases}\hat{x}\,\psi(x) = x\,\psi(x)\\ \hat{p}\,\psi(x) = -i\hbar\,\partial/\partial x\,\psi(x)\end{cases}$$

Функциональный анализ.

1. Пространство Гильберта, $L^2(x)$ $\quad\int|\psi(x)|^2dx < \infty$ – ф-ии из этого пр-ва

2. Скалярное произведение $(\psi, f) = \int \psi^*(x)\,f(x)\,dx$ – сопряжение на любую ф-ию

3. Норма ф-ии $\|\psi\| = \sqrt{(\psi,\psi)}$ $\qquad \psi(x)\xrightarrow[x\pm\infty]{} 0$ – норма будет ∞ если иначе

4. Ортонормированная система: $\int \rho_k^*(x)\,\rho_m(x)\,dx = \delta_{km}$

5. $\int \varphi_p^*(x)\,\varphi_{p'}(x)\,dx = \delta(p-p')$ — сингулярные ф-ии. сингулярность не более δ-ф-ии. хотя в L_2 эти ф-ии не укладываются

т.к. мы знаем $\hat{x}$, $\hat{p} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$, нужно найти и другие.

Введем оператор отклонения от среднего $\Delta\hat{p} = \hat{p} - \bar{p}$, $(\Delta\hat{p})^2 = (\hat{p}-\bar{p})^2$

$\Delta\hat{x} = x - \bar{x}$, $(\Delta\hat{x})^2 = (\hat{x}-\bar{x})^2$

$\hat{A}$ — если оператор произвольный

$\hat{A}: \ \Delta\hat{A} = \hat{A} - \bar{A}$.

$\exists$ ли такие состояния для которых разброс нулевой? (бездисперсионный) ур-

$\hat{A}\varphi_A = A\cdot\varphi_A$ — возможное значение

задана на спектр оператора A.

гр. усл-я.

A — счетное мн-во.

A_n, $n = 0, 1..$

изучим состояние φ_A.

усреднение

найдем ср. сост. A в состоянии φ_A.

Такое сост-ие бездисперсионно. Проверим это.

т.к. домн. на прав. вектор, то без сопр.

$\bar{A} = (\varphi_A, A\varphi_A)$ — скалярн. произв. $= (\varphi_A, A\varphi_A) = A(\varphi_A,\varphi_A) = A$ — нормировка

$\hat{A}$, φ_A $\quad \bar{A} = A$

$\Delta\hat{A} = \hat{A} - A$ усредним

$0 = \overline{(\Delta\hat{A})^2} = \overline{(\hat{A}-A)^2}$ — оператор квадрата отклонения.

и получаем 0.

НЕВОЗМОЖНО

Одновременное измерение двух физ. величин. $\exists$-ет ли бездисперсионное состояние для двух?

$\hat{X}$, $\hat{P}$. — измеряем.

$\Delta x\cdot\Delta p \geq \hbar/2$.

ξ — произв. вещ. переменная $\int_{-\infty}^{+\infty}\left|\xi\cdot x\cdot\psi(x) + \frac{d}{dx}\psi(x)\right|^2 dx \geq 0$, $= \xi^2\int x^2\psi^*(x)\psi(x)\,dx$ $(=\xi^2\overline{x^2})$ $+$

$+\underbrace{\int\frac{d}{dx}\psi^*\cdot\frac{d}{dx}\psi\,dx}_{=\overline{p^2}} + \xi\left(\int x\psi^*\frac{d}{dx}\psi\,dx + \int x\frac{d}{dx}\psi^*\psi\,dx\right)$ $\quad \hbar = 1 \Rightarrow -i\frac{\partial}{\partial x} = \hat{p}$

$F = \int x\frac{d}{dx}(\psi^*\psi)\,dx = x\cdot\psi^*\psi\Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int\psi^*\psi\,dx$

иначе не нормируемо $\to 0$; $\int\psi^*\psi\,dx = 1$

$0 \leq \xi^2\cdot\overline{x^2} + \overline{p^2} - \xi$

будем считать $\bar{p} = 0$, $\bar{x} = 0$

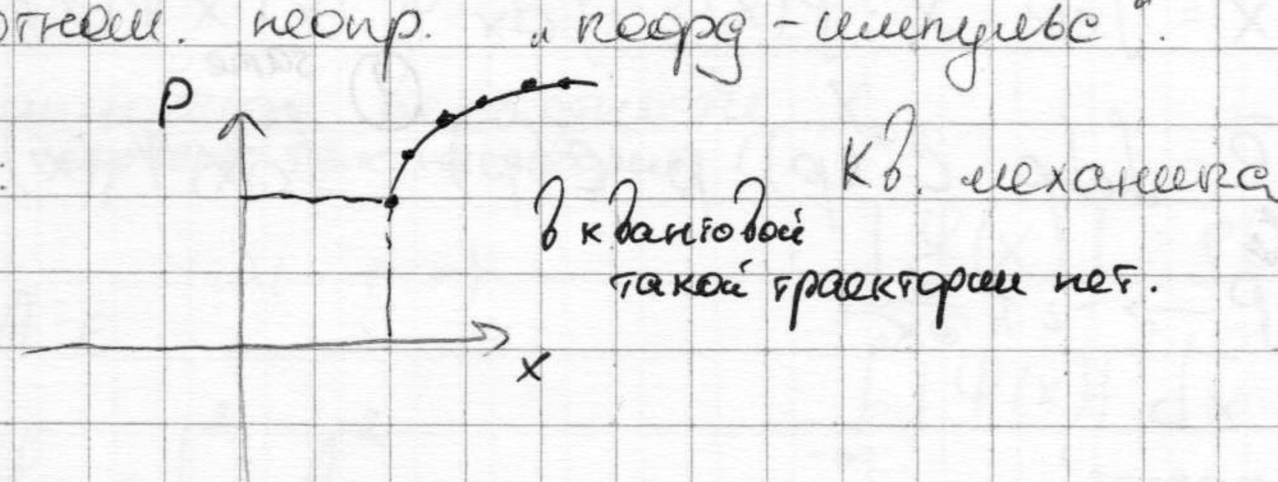
возможна запись: $0 \leq \xi^2\,\overline{\Delta x^2} + \overline{\Delta p^2} - \xi$

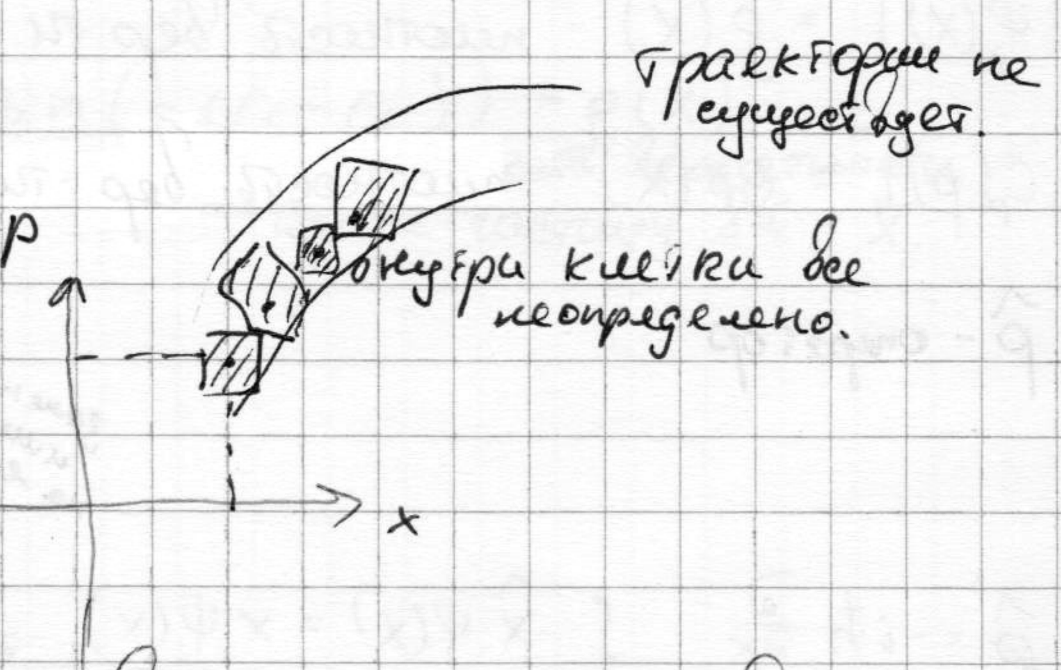
$\Rightarrow \overline{\Delta p^2}\cdot\overline{\Delta x^2} \geq 1/4 = \hbar^2/4$.

Такое соотнош. $\exists$ $\forall\,\psi(x)$.

т.е. это соотнош. неопр. „коорд-импульс".

Классика: Кв. механика





Найдем общее условие невозможности измерения (одновременного) двух величин.

проверить!

if два оператора L, M имеют общую систему собственных ф-ий, то эти операторы перестановочны (коммутируют).

1. $\hat{L}\cdot\hat{M} - \hat{M}\cdot\hat{L} = 0$.

if пара операторов перестановочна, то имеется набор общих собств. ф-ий.

Следствие: измерение величин $\hat{L}$, $\hat{M}$. if $\hat{L}\cdot\hat{M} - \hat{M}\cdot\hat{L} = 0 \Rightarrow$ можно точно одновременно и точно! измерить и $\hat{L}$ и $\hat{M}$. В таком сост-ии вел. бездисперсионна

или на обоих сразу.
if $\hat{L}\hat{M} \neq \hat{M}\hat{L}$ то на величинах всегда будет разброс (или на одной или на второй).

Обозначение Дирака:

Вектор состояния (кет-вектор $|\psi\rangle$) (бра-вектор.)

$|\psi\rangle_\alpha + |\psi\rangle_\beta + \ldots$ $\quad\langle\psi|$ - вектор представления

столбец $\quad$ строка

$\langle L_m|\psi\rangle = (L_m, \psi)$ $\quad m = 0, 1, \ldots$ $\quad \hat{L}|L_m\rangle = L_m|L_n\rangle$ $\quad \langle L_m|$

скалярн. произв.) вектор состояние в L представлении (спроектирован на базисный вектор.) $\quad$ базис

$\langle x|\psi\rangle = \psi(x)$ - волновая ф-ия.

Разложение единицы.

$$\underbrace{\sum_{m=0}^{\infty} |L_m\rangle\langle L_m| = \hat{I}}$$, полный базис

Оператор МКД.

$\hat{M} = [\vec{r} \times \hat{\vec{p}}]$

коорд. импульс

$\hat{x}\,\varphi(x) = x \cdot \varphi(x)$ $\quad$ Д/З! $\quad$ 13.04.15.

$\hat{p} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$, $\quad \hat{p}\,\varphi(x) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\varphi(x)$ $\quad [\hat{x}, \hat{p}] \overset{?}{=} i\hbar$

Алгебра операторов Гейзенберга - Вейля

$SU(2)$ $\quad$ 3 образующие : $\hbar = 1$

$$\begin{cases}\hat{M}_x & [\hat{M}_x, \hat{M}_y] = i\hat{M}_z\\ \hat{M}_y & [\hat{M}_z, \hat{M}_x] = i\hat{M}_y\\ \hat{M}_z & [\hat{M}_y, \hat{M}_z] = i\hat{M}_x\end{cases}$$

$\hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2 = \hat{M}^2$

$[\hat{M}^2, \hat{M}_x] = [\hat{M}^2, \hat{M}_z] = [\hat{M}^2, \hat{M}_y] = 0$ $\quad$ Д/З

$[M_x^2 + M_y^2 + M_z^2, M_z] = \underset{\mathrm{I}}{[M_x^2, M_z]} + \underset{\mathrm{II}}{[M_y^2, M_z]}$

$\mathrm{I}: [M_x^2, M_z] = \underline{M_x \cdot \underline{M_x \cdot M_z}} - M_z \cdot M_x \cdot M_x = -iM_yM_x - iM_xM_y = M_x(M_zM_x - iM_y) = M_xM_zM_x - M_xiM_y = (M_zM_x - iM_y)M_x - iM_xM_y = M_z \cdot M_x \cdot M_x - iM_yM_x - iM_xM_y$

$[M_y^2, M_z] \overset{?}{=} iM_yM_x + iM_xM_y$ $\quad$ Д/З

$$\begin{cases}M^2|l, m\rangle = l(l+1)|l, m\rangle & \text{общая собств. ф-ия}\\ M_z|l, m\rangle = m|l, m\rangle & \end{cases}$$

l, m - квант. числа, получ. факт. перестанов.

$l \geq 0$, т.к. M^2

$$\begin{cases}M^+ = M_x + iM_y\\ M^- = M_x - iM_y\\ M_z\end{cases}$$

l, m - квант. числа или функции сост.

$[M^+, M^-] \overset{?}{=} 2 \cdot M_z$ $\quad$ Д/З

$[M_z, M^\pm] = \pm M^\pm$

$M_z M^- |l,m\rangle = M_z |\varphi\rangle$

$\cancel{M_z M} \geqslant (M^- M_z - M^-)|l,m\rangle = M^- m |l,m\rangle - M^-|l,m\rangle =$

$= (m-1)|\varphi\rangle$

$$(M^-)^+ = M^+$$

$|\varphi\rangle = C \cdot |l, m-1\rangle$

$\quad\; \| \qquad ?$

$M^-|l,m\rangle$

$(M^-|l,m\rangle)^* = \langle l,m|(M^-)^+$

$\langle\varphi|\varphi\rangle = \langle l,m| M^+ M^- |l,m\rangle = l(l+1) + m - m^2 =$

$\underline{M^+ M^-} = \underbrace{\hat{M}^2 - \hat{M}_z - M_z^2}$ $\Big\} = (l+m)(l+1-m) \geqslant 0$

Какое бы ни было l, $m_{min} = -l$!

$m = -l$

$M^-|l,-l\rangle = 0$

$M^+|l,m\rangle = |\chi\rangle \overset{?}{=} \overset{\text{коэфф}}{D}|l, m+1\rangle$, D - ? Д/З !

$\langle\chi|\chi\rangle = (l-m, l+m+1)$, $m_{max} = l$

$M^+|l,l\rangle = 0$

$-l \overset{\text{через единицу}}{\leqslant m} \leqslant l \Rightarrow$ разл. знач. $m = 2l+1$

$M^{+(k)}|(l,-l\rangle = (\;?\;)|l,-l+k\rangle$

~~Орбитальный момент~~ представ.

(1а) Реализация (фиксир. индекс представ) $\langle \chi | \psi \rangle$

Момент количества движения (МКД) сост. коорд. представ.

$$x, y, z \longleftrightarrow r, \theta, \varphi$$

В классике : $\vec{L} = [\vec{r} \times \vec{p}]$, $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$

В квант. мех. : $\hat{\vec{M}} = [\vec{r} \times \hat{\vec{p}}] =$

$$= [\vec{r} \times (-i\hbar)\vec{\nabla}]$$

$$\begin{cases} M_x = \hat{P}_z \cdot \hat{y} - \hat{P}_y \cdot \hat{z} \\ \dots \end{cases}$$

Проверить алгебру $SU(2)$

$$\langle \vec{r} | \Phi \rangle = \Phi(\vec{r})$$

$$\boxed{\begin{aligned} y p_z - z \cdot p_y &= M_x \\ x p_y - y p_x &= M_z \\ z p_x - x p_z &= M_y \end{aligned}}$$

$y'' = \delta(x)$

$y(x) = a_x + b + c x \theta(x)$

$y'' = 0$

$y = a_0 + b$

$y' = \theta(x)$

$\int \theta(x) = x \cdot \theta(x)$

$((x \cdot \theta(x))', \varphi) =$

$-(x \cdot \theta(x), \varphi') =$

$-\int x \cdot \theta(x) \cdot \varphi' dx$

$$\begin{cases} M^{\pm} = e^{\pm i\varphi}\left(\pm \dfrac{\partial}{\partial\theta} + i \operatorname{ctg}\theta \cdot \dfrac{\partial}{\partial\varphi}\right) \\ M_z = -i \dfrac{\partial}{\partial\varphi} \quad (\hbar = 1) \end{cases}$$

перестановка?

$$\hat{M}^2 = -\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\cdot\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)$$

$$M^2 Y_{lm}(\theta,\varphi) = l(l+1) Y_{l,m}(\theta,\varphi)$$

сферическая функция

для МКД (орбитальный момент)

$l = 0, 1, 2, \dots\dots$

$$M_z Y_{l,m}(\theta,\varphi) = m Y_{l,m}(\theta,\varphi)$$

m - целое, $-l \leq m \leq l$

14.04

$\Phi(\varphi, \theta)$

$$M^{\pm} = e^{\pm i\varphi}\left(\pm\frac{\partial}{\partial\theta} + i\,ctg\theta\,\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \qquad \hbar = 1$$

$$(\Phi, \chi) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta\, d\theta\, \Phi^*(\theta,\varphi)\cdot\chi(\theta,\varphi), \quad \|\Phi\|^2 < \infty$$

$$M^2 = -\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)$$

$$M_z = -i\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

$$\begin{cases} M^2 Y_{l,m}(\theta,\varphi) = l(l+1) Y_{l,m}(\theta,\varphi) & l = 0, 1, 2 \dots \\ M_z Y_{l,m}(\theta,\varphi) = m Y_{l,m}(\theta,\varphi) & -l \leq m \leq l \end{cases}$$

$m = l \qquad Y_{l,l}(\theta,\varphi),\ Y_{l,l-1}, \dots Y_{l,-l}$

$$M^+ Y_{l,l}(\theta,\varphi) = 0$$

$$M^2 = M^+M^- - M_z + M_z^2 = M^-M^+ + M_z + M_z^2$$

$$\frac{M^+ + M^-}{2} = M_x \qquad \frac{M^+ - M^-}{2i} = M_y \qquad M_z M^- = M^- M_z - M^-$$

$$M_x^2 + M_y^2 = \frac{1}{4}\left(M^{+2} + M^{-2} + M^+M^- + M^-M^+ - (M^{+2} + M^{-2} - M^+M^- - M^-M^+)\right) =$$

$$= \frac{1}{2}(M^+M^- + M^-M^+) = \frac{1}{2}(M^+M^- + M^+M^- - 2M_z) = \frac{1}{2}(M^-M^+ + M^-M^+ + 2M_z)$$

$$[M^2, M^+] \overset{?}{=} [M^2, M^-] \overset{?}{=} 0 \quad Д/З$$

Спектр операторов M^2, M_z (нормиров реш (т.е. у которых квадрат модуля конечен.)

$$\hat{M}^- |l, m\rangle = |\Phi\rangle$$

$$M^2 : M^2 M^- |l, m\rangle = M^2 |\Phi\rangle$$

$$\shortparallel$$

$$M^- M^2 |l, m\rangle = M^- l(l+1) |l, m\rangle$$

$$M_z M^- |l, m\rangle = M_z |\Phi\rangle$$

$$(M^- M_z - M^-) |l, m\rangle =$$

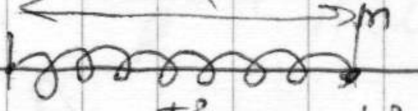
Простейшие квантовые системы. 20.04.

1. В гарм. осцилляторе (в коорд. представлении)

2. Осн. модель теории атома водорода – H.

Обычное лин. дифф. ур-е с особенностями в $\pm\infty$. (2ой степени)
Гипергеометр. ф-ции, вырожд.

$\measuredangle$ Одномерный осциллятор



$$\hat{H}(x) = \hat{T}(x) + \hat{V}(x) = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}x = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2}x^2$$

для простоты

Теперь решим ур-ие Шредингера: $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(x,t) = \hat{H}\Psi(x,t)$ $\quad \hbar = 1$

$$\Psi(x,t) = e^{-iEt}\cdot\varphi(x)$$

стац. ур-ие Шредингера $E\varphi(x) = \hat{H}\varphi(x)$ ⟵ его и будем решать + гр. усл.

индекс деления переменных

полн. энергия

При решении нах-ся $\varphi_E(x)$ E – возм. знач.

Хотим, чтобы $\varphi_E(x)$ была нормирована: $\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi_E^*(x)\varphi_E(x)\,dx < \infty$ – усл. нормировки

$\varphi_E(x) \in L^2(-\infty, +\infty)$ $\qquad \varphi_E^*\varphi_E = \rho(x)$

$\varphi_E(x) \xrightarrow[x\to\pm\infty]{} 0$

$$\begin{cases}\left(-\frac{1}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2}x^2\right)\varphi_E(x) = E\cdot\varphi_E(x) \\ \varphi_E(x)\xrightarrow[x\to\pm\infty]{} 0\end{cases}$$

– без этого усл. будут решения, которые на бесконечности ведут себя как хотят :<

$\varkappa = x/x_0$

$x_0 = \sqrt{\hbar/m\omega}$ $\boxed{см}$

$\lambda = \frac{2\cdot E}{\hbar\omega}$

получим:

$$\left[\frac{d^2}{d\varkappa^2} + (\lambda - \varkappa^2)\right]\varphi(x) = 0.$$

1. Выпишем асимптотику этого уравнения:

$$\left(\frac{d^2}{d\varkappa^2} - \varkappa^2\right)\varphi_{асимпт.} = 0.$$

хотим приближ. угадать вид асимпт. $\quad x\to\pm\infty$

$$\varphi_\varkappa \simeq e^{-\varkappa^2/2} \qquad \left(-\varkappa e^{-\varkappa^2/2}\right)' = -e^{-\varkappa^2/2} + \varkappa^2 e^{-\varkappa^2/2} \sim \varkappa^2 e^{-\varkappa^2/2}$$

это и есть реш при больших φ $\qquad \underline{\varphi(x) = e^{-\varkappa^2/2}\cdot\chi(\varkappa)}$

$$\chi''(\varkappa) - 2\varkappa\chi'(\varkappa) + (\lambda - 1)\chi(\varkappa) = 0$$

(?) док-ие разлож-ем в ряд Тейлора. (по целым степеням)

$\chi(\varkappa) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n\varkappa^n$ – ищем реш. в этом виде. ряд очевидно, сх-ся, с дост. скоростью (для диф.)

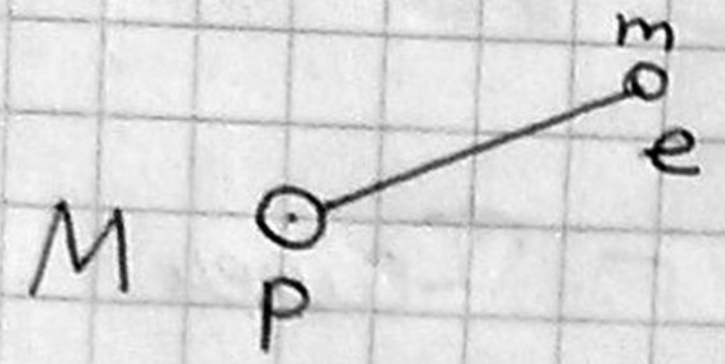
$$\sum_{n=0} n(n-1)a_n\varkappa^{n-2} - 2\varkappa\sum_{n=0} n a_n\varkappa^{n-1} + (\lambda-1)\sum_n a_n\varkappa^n = 0$$

$$\sum_{n=0}(n+2)(n+1)a_{n+2}\varkappa^n - \sum_{n=0}(-2n + \lambda - 1)a_n\varkappa^n = 0.$$

слева ряд и справа ряд (0). коэф-ты равны при соотв. степенях.

Учет конечности массы ядра

масса ядра →



$T_{кин.} = T_{ядра} + T_{\vec{e}} =$

$$= -\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_{ядра} - \frac{\hbar^2}{2m_{\vec{e}}}\Delta_{\vec{e}} \quad \text{III}$$

закон Кулона

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{\hbar^2}{2m_{\vec{e}}}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

коорд.

$$X_{центра\ масса} = (M\cdot X + m\cdot x)/M+m$$

$$Y_{ц.м.} = (M\cdot Y + my)/M+m$$

$$Z_{ц.м.} = (M\cdot Z + mz)/M+m$$

Сделать замену перем. → всего 6 перем. и получить

Относит. перем.

$$X - x = x_{относ.}$$

$$Y - y = y_{отн.}$$

$$Z - z = z_{относ.}$$

$$V(r) = -\frac{e^2 Z^2}{r^2}$$ — зависит только от относ.

III $T_{ц.м.} + T_{относ.} =$

$$= -\frac{\hbar^2}{2(M+m)}\Delta_{ц.м.} - \frac{\hbar^2}{2\mu^*}\Delta_{отн.}$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M} + \frac{1}{m} \Rightarrow m\ \mu = \frac{m \cdot M}{M+m} \xrightarrow[M\to\infty]{} m$$

Метод теории возмущений

$$H = H_0 + V\cdot\gamma$$

нуль приближ. точно решена (СВ, СЧ найдены)

„малая добавка", γ – параметр малости

$$H\Psi = E\Psi$$

$\Psi = \Psi_0 + \gamma\cdot\Psi_1 + \gamma^2\Psi_2 + \ldots$ – степ. ряд по целым степеням γ

$$E = E_0 + \gamma E_1 + \gamma^2 E_2 + \ldots$$

$$(H_0 + \gamma V)(\Psi_0 + \gamma\Psi_1 + \ldots) = (E_0 + \gamma E_1 + \ldots)(\Psi_0 + \gamma\Psi_1 + \ldots)$$

Ур-ие нулевого приближ: $H_0\Psi_0 = E_0\Psi_0$, $\Psi_0 = \Psi_0^{(n)}$, $E_0 = E_0^{(n)}$ не выро

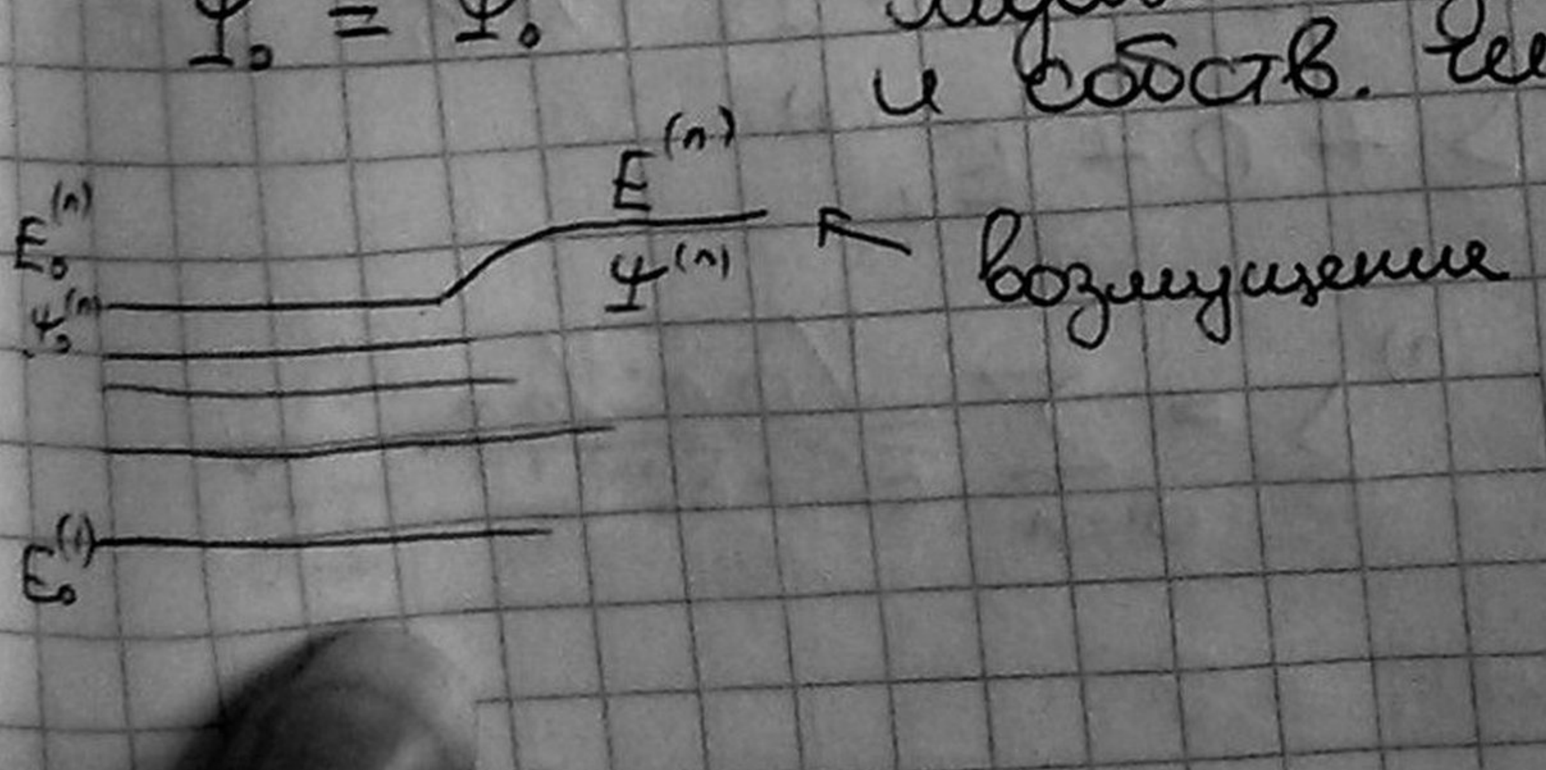
ОНС

$$\langle \Psi_0^{(n)}, \Psi_0^{(m)} \rangle = \delta_{n,m}$$

$$1.\ \langle \Psi_0^{(n)} |\ H_0\Psi_1 + V\Psi_0 = E_0\Psi_1 + E_1\cdot\Psi_0$$

$\Psi_1 = ?$ E_1 – ?

$\Psi_0 = \Psi_0^{(n)}$ Задача возмущ. собст. вектора и собств. числа n-ого уровня



$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_n^*(x)\, H_m(x)\, dx = \delta_{n,m}$$

2) Док-ть, что (*) — решение

$$H_n'' = 2x H_n' + 2 \cdot n \cdot H_n = 0$$

$$\left(\frac{d^{n+1}}{dx^{n+1}} + 2x \frac{d^n}{dx^n} + 2n \frac{d^{n-1}}{dx^{n-1}}\right) e^{-x^2}$$

$n=0$ H_0 — реш.
$n=k$ вып. H_k — реш.
$n=k+1$

(2) Атом H (ССК - сферич. с-ма коорд.)

$\Psi(x, y, z)$ — эл. волнов. ф-ия

27.04

$\circ \vec{e}$

$O \vec{p}$

$M_p \gg m_e$

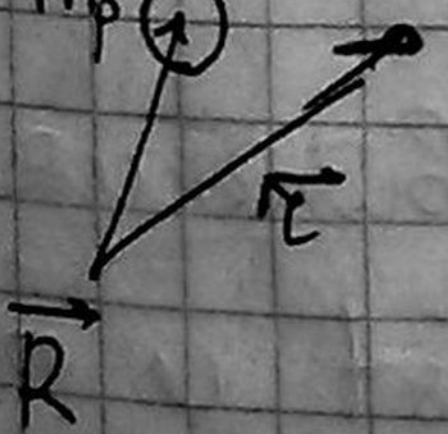
$2000m \sim M_p$

1. покоящийся протон $M_p \to \infty$

$$H(r, \theta, \varphi) = \hat{T} + \hat{V}(r)$$

$\vec{R} = 0$

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

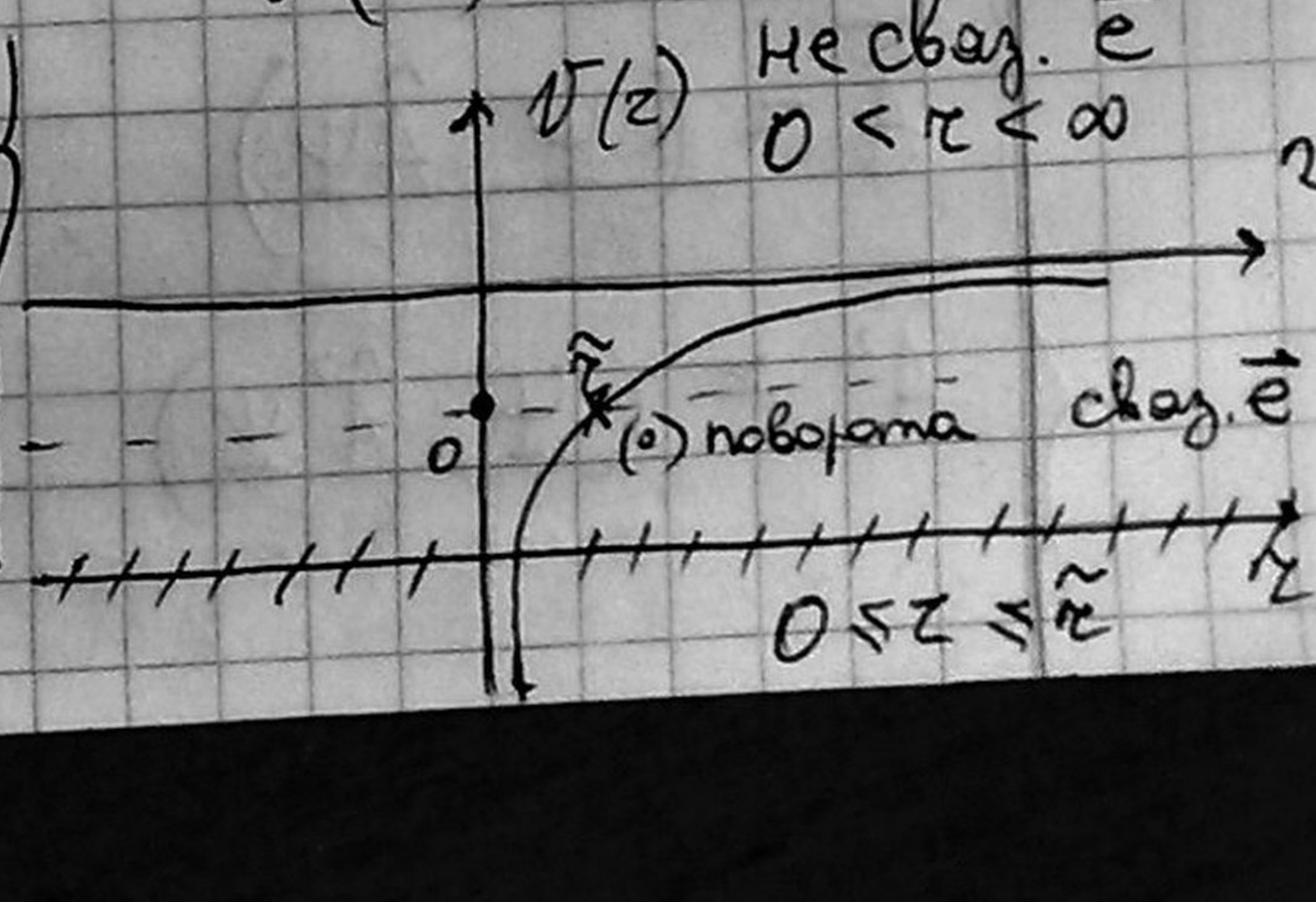


$E > 0$ (·) пов. отсутств.

$E < 0$

$E = \frac{Ze^2}{r}$

$\tilde{r} = \frac{Ze^2}{E}$



Атом H связ. движение $E < 0$

С (·) зрения классики атом не устойчив, т.е. $r \to 0$; парадокс

$\Psi_E(r, \theta, \varphi)$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = H \Psi(\vec{r}, t) \qquad \hbar = 1$$

$$\Psi(\vec{r}, t) = e^{-iEt} \cdot \Psi_E(r, \theta, \varphi)$$

$$H(r, \theta, \varphi) \Psi_E(r, \theta, \varphi) = E \Psi_E(r, \theta, \varphi)$$

Интеграл движения
(Сохр. во времени физич. величин)

$\hat{A}$: чтобы все его моменты $(\hat{A}, \hat{A}^2, \dots)$ не менялись бы во времени

$$\begin{cases} i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = \hat{H} \Psi(t) \\ \Psi(t)|_0 = \Psi_0 \end{cases}$$

$\hat{H}$ – определяет динамику во времени

$$\begin{cases} \overline{\hat{A}} = (\Psi, \hat{A} \Psi(t)) \\ \overline{\hat{A}^2} = (\Psi, \hat{A}^2 \Psi(t)) \\ \dots \end{cases}$$

для инт. движения $\hat{A}(t)$ – const и все ост. моменты тоже

$\hat{A} \to \dot{\hat{A}}$ – скорость изменения опер. $\hat{A}$

$$(\Psi(t), \hat{A}\Psi(t)) = \overline{\hat{A}}(t)$$

$$\dot{\overline{\hat{A}(t)}} = \overline{\dot{\hat{A}}} = (\Psi(t), \dot{\hat{A}}\Psi(t))$$

$$\dot{\overline{(\Psi(t), \hat{A}\Psi(t))}} = (\Psi(t), \dot{\hat{A}}\Psi(t))$$

$$i\dot{\Psi} = H\Psi$$

$$-i\dot{\Psi}^* = H\Psi^*$$

$$(\dot{\Psi}(t), A\Psi) + (\Psi, A\dot{\Psi}) = \cancel{(iH\Psi}$$

$$= \int \dot{\Psi}^* A\Psi dx + \int \Psi^* A\dot{\Psi} dx = \int iH\Psi^* A\Psi dx +$$

$$+ \int \Psi^* A(-i)H\Psi dx = i\int \Psi^* (HA - AH)\Psi dx =$$

в силу эрмитовости H

$$= \int \Psi^* i[H, A]\Psi dx = \int \Psi^* \dot{A}\Psi dx$$

$\dot{A} = i[\hat{H}, \hat{A}]$ – ур-ие для A – ур-ие Гейзенберга

$A = A(t)$

$A(0) = A$

Если $H = H(t)$, то НЕВЕРНО выраж. (+)

$$A(t) = e^{iHt} A e^{-iHt}$$

$$\frac{d}{dt} e^{iHt} \overset{??}{=} iHe^{iHt} \quad (+)$$

очевидно :

$$(\Psi(t), A\Psi(t)) = \overline{\hat{A}(t)}$$

$$\begin{cases} i\dot{\Psi}(t) = H\Psi(t) \\ \Psi(0) = \Psi_0 \end{cases}$$

унитарный

оператор развития $\Psi(t) = e^{-iHt}\Psi(0)$

подход Шредингера $\Psi(t), A$

$$\overline{\hat{A}(t)} = (\Psi(t), A\Psi(t)) = (e^{-iHt}\Psi_0, Ae^{-iHt}\Psi_0) =$$

$(e^{-iHt})^+ = e^{iHt}$ (унитарный)

$H^+ = H$

$$= (\Psi_0, \underbrace{e^{iHt} A e^{-iHt}}\Psi_0)$$

$(A\Psi, \varphi) = (\Psi, A^+\varphi)$

подход Гейзенберга $\Psi_0, A(t)$

Инт. движ.

$A(t) = A = \text{const} \Rightarrow \dot{A} = 0 \Rightarrow [H, A] = 0$

Инт. движ. перестановочны с H

Интегралы дв-ия для атома H.

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

$$= \underbrace{\frac{-\hbar^2}{2m}\Delta_r}_{\text{радиальная часть опер. Лапл. (произв. по } r)} + \underbrace{\frac{\hat{M}^2(\theta\,\varphi)}{2m\cdot r^2}}_{\text{угловая часть (произв. } \theta \text{ и } \varphi)} - \frac{Ze^2}{r}$$

$$\underset{\substack{\uparrow\\ \text{кин. энерг.}\\ \text{радиальн.}}}{\overset{\downarrow}{T_r}} + \underset{\substack{\uparrow\\ \text{кин. эн.}\\ \text{углов.}}}{\overset{\downarrow}{T_{\theta,\varphi}}}$$

$$[\hat{H}, \hat{A}] = 0$$

$$[\hat{H}, \hat{M}^2] = 0 \rightarrow [\hat{M}^2, \hat{M}_z] = 0$$

$$[\hat{H}, \hat{M}_z] = 0$$

шт. ф-ия $\hat{M}^2$ и $\hat{M}_z$ углов. пер. отделяются от радиальн.

$$\begin{cases} \hat{H}\Psi_{E,M,m}(r,\theta,\varphi) = E\Psi_{E,M,m}(r,\theta,\varphi) \\ \hat{M}\Psi_{E,M,m} = M(M+1)\Psi_{E,M,m} \\ \hat{M}_z\Psi_{E,M,m} = \underset{\substack{\uparrow\\ \text{проекция}}}{m}\Psi_{E,M,m} \end{cases}$$

$$\Psi_{E,M,m}(r,\theta,\varphi) = R_{E,M}(r)\cdot Y_{M,m}(\theta,\varphi)$$

Рад. уравнение

$$\left(-\frac{1}{2m}\Delta_r + \frac{M(M+1)}{2\underset{\substack{\uparrow\\ \text{масса}}}{m}\cdot r^2} - \frac{Ze^2}{r}\right)R_{E,M}(r) = \underset{\substack{\uparrow\\ \text{пока произвольная}}}{\overset{<0}{E}} R_{E,M}(r)$$

$$\Delta_r = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}$$

$$R_{E,M}(r) = \frac{\Psi_{E,M}(r)}{r}$$

$$\Delta_r \frac{\Psi_{E,M}}{r} = \frac{1}{r}\ddot{\Psi}_{E,M}(r)$$

$$\frac{\partial}{\partial r}\frac{\Psi_{E,M}}{r} = -\frac{1}{r^2}\Psi_{EM} + \frac{\dot{\Psi}}{r}$$

$$r^2 \frac{\partial}{\partial r}\Psi = -\Psi_{E,M} + r\dot{\Psi}_{E,M}$$

$$\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r}\Psi_{E,M} = \cancel{-\dot{\Psi}_{E,M}} \cancel{+\dot{\Psi}_{E,M}} + r\ddot{\Psi}_{E,M}$$

$$(vv) \quad \left(-\frac{1}{2m}\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{M(M+1)}{2mr^2} - \frac{ze^2}{r}\right)\Psi_{E,M}(r) = E\Psi_{E,M}(r)$$

1) $r \longrightarrow \infty$

$$-\frac{1}{2m}\frac{\partial^2}{\partial r^2}\Psi = E\Psi$$

$$\Psi = e^{\alpha r}$$

асимпт-ка ∞: $e^{-\sqrt{-2mE}\cdot r}$

$$-\frac{1}{2m}\alpha^2 = E$$

$$\alpha^2 = -2mE$$

$$\alpha = \pm\sqrt{-2mE}$$

2). $r \rightarrow 0$

$$-\frac{\partial^2}{\partial r^2}\Psi + \frac{M(M+1)}{r^2}\Psi = 0$$

r^{M-1}

$$\Psi = r^{\beta}$$

$$-\beta(\beta-1)r^{\beta-2} + M(M+1)\cancel{\beta} r^{\beta-2} = 0$$

$$-\beta^2 + \beta + M(M+1) = 0$$

$$\beta^2 - \beta - M(M+1) = 0$$

$$\beta_{1,2} = \frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} + M^2 + M} = \frac{1}{2} \pm \left(M + \frac{1}{2}\right) = \left[\begin{array}{l} M+1 \\ -M \end{array}\right.$$

$$\Psi_{E,M}(r) = e^{-\sqrt{-2mE}\cdot r}\cdot r^{M+1}\cdot U_{E,M}(r) \qquad (V)$$

(раст. не быстр., чем экспон. множ.)

$$(V) \xrightarrow{b} (VV)$$

3) $r \to \rho = \frac{r}{a}$, $a = \frac{\hbar^2}{me^2} \sim 0,5\cdot 10^{-8}$ см

$\alpha = \sqrt{-\mathcal{E}}$

характ. размер атома

$E \to \mathcal{E} = \frac{E}{\hat{E}_1}$, $\hat{E}_1 = \frac{e^2}{2a} \sim 13,55$ эВ

характ. масштаб энергии $\vec{e}$

$$R_{E,l} = e^{-\alpha\cdot\rho}\cdot\frac{1}{\rho}f(\rho)$$

здесь все в безразмерных переменных !

$$f(\rho) = \rho^{l+1}\sum_{\nu=0} a_\nu\cdot\rho^\nu$$

$$f'' - 2\alpha f' + \left(\frac{2z}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right) f = 0$$

z — заряд ядра, число $\vec{p}$ в ядре

рекурр. соотнош. для a_ν:

$$a_{\nu+1} = \frac{2\cdot\alpha(\nu+l+1)-2z}{(\nu+l+2)(\nu+l+1)-l(l+1)}\, a_\nu, \quad \nu=0,1,2\ldots, \quad l=0,1,2\ldots$$

найдем услов., при которых ряд обрывается на шаге $\nu = n_r$ — радиальн. квант. число

$$2\alpha(n_r+l+1)-2z=0$$

$\alpha = \frac{z}{n_r+l+1}$, $n_r+l+1 = n$ — главное квантовое число

т.к. $n_r = 0, 1, \ldots$, то $n = l+1, l+2, \ldots$
(l – орбит. число кол-во движения)

$$\alpha = \frac{Z}{n}, \quad -\varepsilon = \frac{Z^2}{n^2}$$

$$E_n = -\hat{E}_1 \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$

$$e^{-\sqrt{\frac{E_n}{-E_1}}\frac{r}{a}} = e^{-\frac{Z}{n}\frac{r}{a}}$$

$$\xi = \frac{2 \cdot Z}{n} \cdot \rho$$

$$R_{n,l}(\xi) = N_{n,l}\, e^{-\frac{1}{2}\xi} \cdot \xi^l \cdot \underline{L^{2l+1}_{n+l}(\xi)}$$

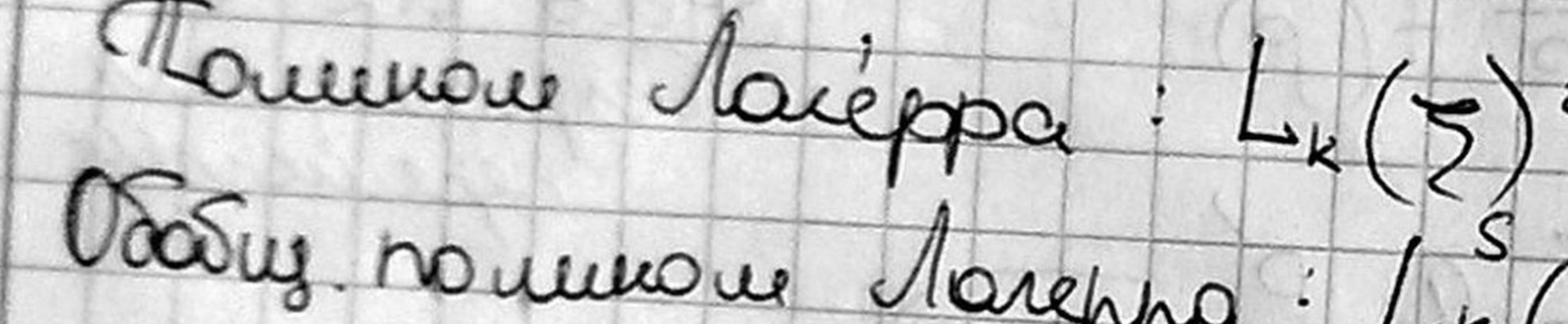
Полином Лагерра: $L_k(\xi) = e^{\xi} \frac{d^k}{d\xi^k}\left(\xi^k \cdot e^{-\xi}\right)$

Обобщ. полином Лагерра: $L_k^s(\xi) = \frac{d^s}{d\xi^s} L_k(\xi)$

$$\left[\frac{1}{\lambda}\right] = см^{-1}$$

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(1 - \frac{1}{n^2}\right), \quad n \in \mathbb{Z}$$

$R = 109677,581\ см^{-1}$ – пост. Ридберга



Лайман: $n = 2, 3, \ldots$ в УФ

видимая серия

$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right)$, $n = 3, 4, \ldots$ — Бальмер

$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right)$, $n = 4, 5, \ldots$ — Пашен ИК

Сериальный закон

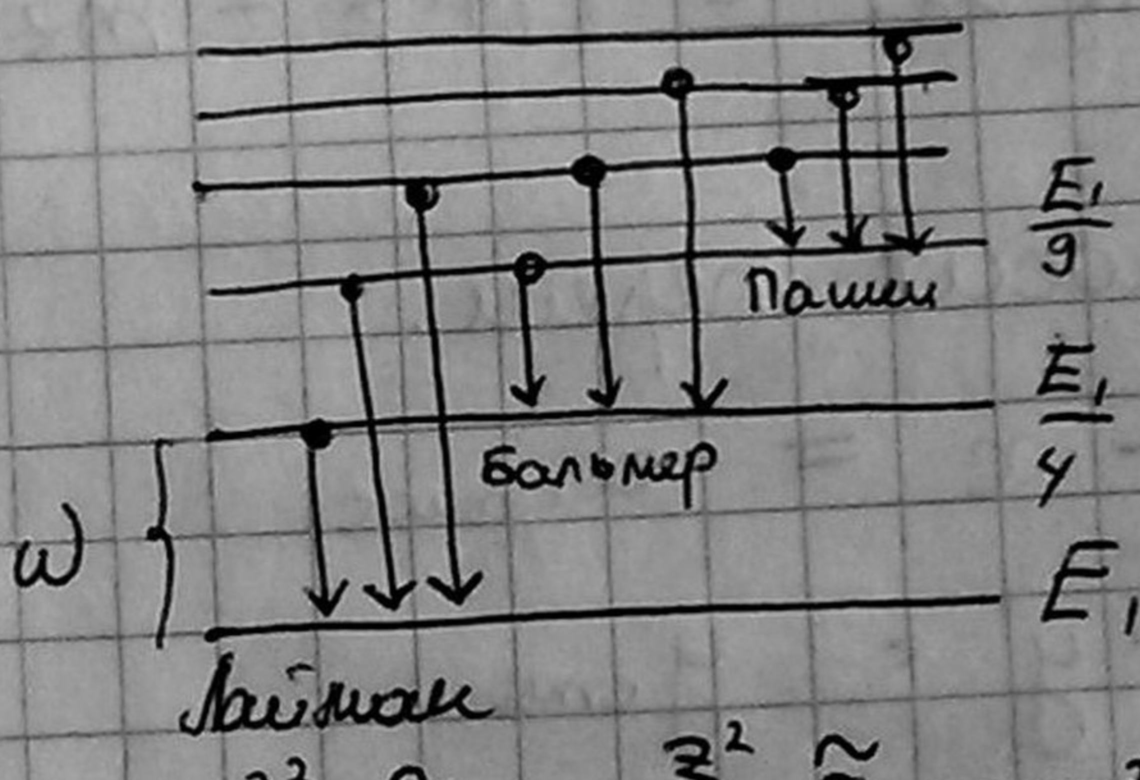
$E_n = -\frac{Z^2}{n^2}\tilde{E}_1$, $n = l+1, l+2, \ldots$; $l = 0, 1, 2 \ldots$

$E = 0$

$n_{min} = 1$

$E_1 = -Z^2\tilde{E}_1$ — min уровень энергии

$E_2 = -\frac{Z^2}{4}\tilde{E}_1$



$\omega = E_n - E_{n'}$ $\quad \omega_2 = -\frac{Z^2}{4}\tilde{E}_1 + \frac{Z^2}{1}\tilde{E}_1 = Z^2\tilde{E}_1\left(1 - \frac{1}{4}\right)$

~~$\omega_n \neq$~~ приведенная масса $\vec{e}$ $\omega_n = \underbrace{Z^2\tilde{E}_1}_{= R}\left(1 - \frac{1}{n^2}\right)$

$R = \frac{e^4 \cdot M^2}{4\pi\hbar^2 \cdot c} \sim 109737{,}40$ см$^{-1}$

$n=0 \quad (\lambda-1)a_0 + 2\cdot 1\cdot a_2 = 0$

$n=1 \quad (-2+\lambda-1)a_1 + (1+2)(1+1)a_3 = 0$

$n=2 \quad (2+2)(2+1)a_4 + (-2\cdot 2+\lambda-1)a_2 = 0.$

$$a_{k+2} = \frac{2\cdot k - (\lambda-1)}{(k+2)(k+1)}\, a_k \qquad a_0 \neq 0 \quad k=2m$$

$$\chi(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n = \sum_{m=0} a_{2m}\, x^{2m}. \qquad a_{m+1} \sim \frac{2\cdot 2m}{2m\cdot 2m}\, a_m$$

λ - ? $\quad a_{2m} \xrightarrow[2m\to\infty]{} ?$ $\qquad \sum_m \frac{1}{m!}(x^2)^m \sim e^{x^2}$ $\qquad a_{m+1} \sim \frac{1}{m}\cdot a_m$

if $m=0 \Rightarrow a_1 = \frac{1}{1} a_0$

$a_2 = \frac{1}{2} a_1 = \frac{1}{2}\cdot\frac{1}{1} a_0$

$a_m = \frac{1}{m!} a_0$

$$\varphi(x) = e^{-\frac{x^2}{2}} \quad \chi(x) = e^{\frac{x^2}{2}}$$

просто ужасно! такие ф-ии не нормированы. что пропустили?

Лямбды !!!!,11!1

- выделим особые лямбды

положим $\lambda_n = 2n+1$, $n = 0, 1, 2, \dots$

n - выбрали, приближаемся $k=n$. $\quad$ оборвали ряд $: a_{n+2} = \frac{2n+1-\lambda_n}{(n+2)(n+1)}\, a_n$

$$\chi_n(x) = \underbrace{\sum_{k=0}^{n} a_k x^k}_{} \xrightarrow[x\to\pm\infty]{} x^n \quad \text{полином Эрмита}$$

$a_{n+2} = 0$

$a_{n+4} = 0$

$a_{n+6} = 0$

$$\varphi_n(x) = e^{-\frac{x^2}{2}}\cdot x^n \xrightarrow[x\to\pm\infty]{} 0$$

$$E_n = \frac{\hbar\omega\cdot\lambda_n}{2} = \hbar\omega\left(n+\tfrac{1}{2}\right)$$

$n = 0, 1, 2, \dots \infty$

$$\boxed{E_0 = \hbar\omega/2.}$$

? - это полином? продиф. и убедимся, что это тоже полин.

$$\chi_n(x) = H_n(x) = \frac{(-1)^n}{\sqrt{2^n\cdot n!\cdot\sqrt{\pi}}}\, e^{x^2} \frac{d}{dx^n} e^{-x^2} = (*)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_n^*(x) H_m(x)\, dx = \delta_{n.m}$$

2. док-ть что $(*)$ - решение.

$H_n'' = 2x H_n' + 2\cdot n H_n = 0$

$$\left(\frac{d^{n+1}}{dx^{n+1}} + 2x\frac{d^n}{dx^n} + 2n\frac{d^{n-1}}{dx^{n-1}}\right) e^{-x^2} = 0.$$

по индукции.

$n=0$

$n=k$ выполн.

что это выполн и для $n=k+1$.

H_0 - реш. $\quad$ H_k - тоже $\Big| \Rightarrow H_{k+1}$ - реш.

2. Атом H.

$\Psi(x, y, z)$ электрон. волновые ф-ии

1. приближение - покоящийся протон $(M_p \to \infty)$

$M_p \gg m_e$

$2000 m_e \sim M_p$.

Теория возмущения (продолжение) 11.05.15.

$H = H_0 + \gamma \cdot V$

$(H_0 + \gamma V)(\Psi_0 + \gamma \Psi_1 \ldots) = (E_0 + \gamma E_1 \ldots)(\Psi_0 + \gamma \Psi_1 + \ldots)$

$H_0 \Psi_0 = E_0 \Psi_0$

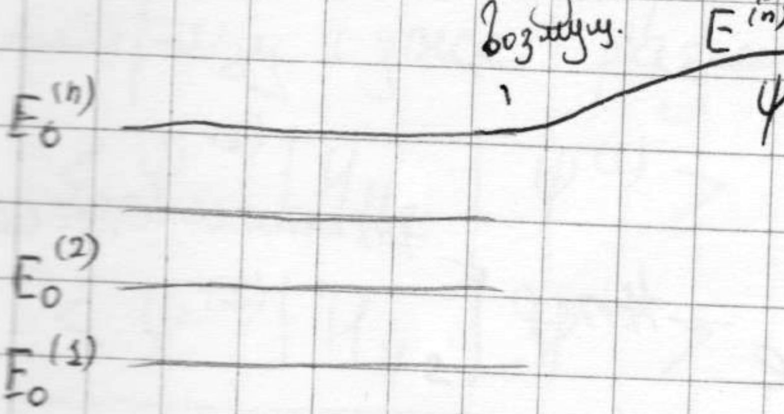
$E_0^{(n)}, \Psi_0^{(n)}$

Невырожд. случай. $\langle \Psi_0^{(n)}, \Psi_0^{(m)} \rangle \delta_{n,m}$

$\langle \Psi_0^{(n)} |$ - скалярно домножаем

1. $H_0 \Psi_1 + V\Psi_0 = E_0 \Psi_1 + E_1 \Psi_0 \qquad \Psi_1 = ? \quad E_1 = ?$

$\Psi_0 = \Psi_0^{(n)}$ Задача возмущ. собств. вектора и собств. числа n-ого уровня



$\Psi^{(n)}$ - наша задача её найти (хотя бы примерно)

$E_0^{(n)} \langle \Psi_0^{(n)} | \Psi_1^{(n)} \rangle + \langle \Psi_0^{(n)} | V | \Psi_0^{(n)} \rangle = E_0^{(n)} \langle \Psi_0^{(n)} | \Psi_1^{(n)} \rangle + E_1^{(n)} \langle \Psi_0^{(n)} | \Psi_0^{(n)} \rangle$

$E_1^{(n)} = \langle \Psi_0^{(n)} | V | \Psi_0^{(n)} \rangle$ - поправка 1-го порядка

$\Psi_0^{(m)}$, $\neq n$

$E_0^{(m)} \langle \Psi_0^{(m)} | \Psi_1^{(n)} \rangle + \langle \Psi_0^{(m)} | V | \Psi_0^{(n)} \rangle = E_0^{(n)} \langle \Psi_0^{(m)} | \Psi_1^{(n)} \rangle + E_1^{(n)} \langle \Psi_0^{(m)} | \Psi_0^{(n)} \rangle$

теперь не диаг. матричн. эл-т

$\langle \Psi_0^{(m)} | \Psi_1^{(n)} \rangle = \dfrac{\langle \Psi_0^{(m)} | V | \Psi_0^{(n)} \rangle}{E_0^{(n)} - E_0^{(m)}} \qquad m \neq n$ (знам не 0)

Критерий применимости теории возмущения

$|V_{n,m}| \ll |E_0^{(n)} - E_0^{(m)}|$

$$\Psi_1^{(n)} = \sum_{m \neq n} \frac{V_{m,n}}{E_0^{(n)} - E_0^{(m)}} \cdot \Psi_0^{(m)}$$

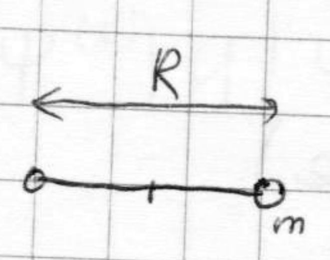
2. $H_0 \Psi_2^{(n)} + V \Psi_1^{(n)} = E_0^{(n)} \Psi_2^{(n)} + E_1^{(n)} \cdot \Psi_1^{(n)} + E_2^{(n)} \cdot \Psi_0^{(n)}$

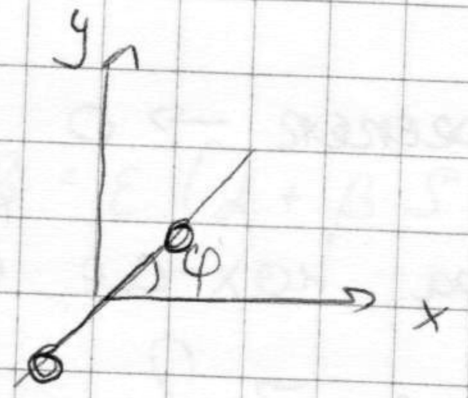
$\langle \Psi_0^{(n)}$ $\quad E_0^{(n)} \langle \Psi_0^{(n)} | \Psi_2^{(n)} \rangle + \langle \Psi_0^{(n)} | V | \Psi_1^{(n)} \rangle = E_0^{(n)} \langle \Psi_0^{(n)} | \Psi_2^{(n)} \rangle + 0 + E_2^{(n)} + E_1 \cdot \Psi_0$

$$E_2^{(n)} = \langle \Psi_0^{(n)} | V | \Psi_1^{(n)} \rangle = \sum_{m \neq n} \frac{V_{m,n} \cdot V_{n,m}}{E_0^{(n)} - E_0^{(m)}} = \sum_{m \neq n} \frac{|V_{m,n}|^2}{E_0^{(n)} - E_0^{(m)}}$$

$$E_2^{(n)} = -\sum_{m \neq n} \frac{|V_{m,n}|^2}{E_0^{(m)} - E_0^{(n)}}$$

Плоский ротатор.





$H_0 = \dfrac{M_z^2}{2 \cdot I} = -\dfrac{\hbar^2 \partial^2}{\partial \varphi^2}$

кин. эн. / момент инерции

$I = ?$ это мы посмотрим =3=

$\dfrac{P_z}{2m}$

$H_0 \Psi_0^{(n)} = E_0^{(n)} \Psi_0^{(n)}(\varphi)$

$$\begin{cases} -\dfrac{\hbar^2}{2I} \dfrac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \Psi_0^{(n)} = E_0^{(n)} \cdot \Psi_0^{(n)} \\ -i\hbar \cdot \dfrac{\partial}{\partial \varphi} \Psi_0^{(n)} = \hbar n \cdot \Psi_0^{(n)} \end{cases}$$

$\Psi_0^{(n)} = A \cdot e^{i \hbar n \varphi} \; \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ / n - произвольн.

связь $E_0^{(n)}$ с n — дисперсионное соотношение

$(\Psi_0^{(n)}, \Psi_0^{(k)}) \overset{?}{=} \displaystyle\int_0^{2\pi} d\varphi \, \Psi_0^{(n)}(\varphi) \cdot \Psi_0^{(k)}(\varphi)$

Докажем, что n принимает целые знач.

? - выясним!! (какой n)

Вспомним гран усл. Периодичность по углу φ, тогда $n = 0, \pm 1, \pm 2 \ldots$

ну, потому что в физике так

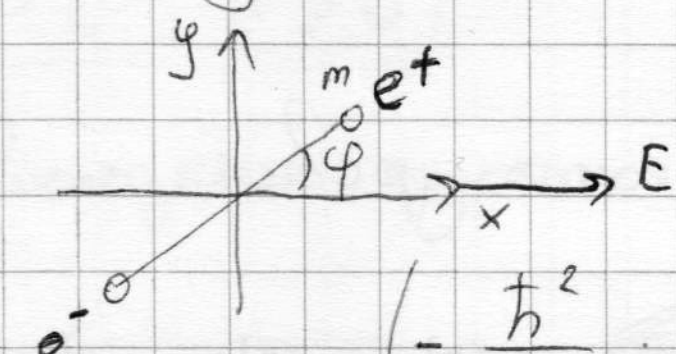
$\frac{\hbar^2}{2I} \cdot n^2 = E_0^{(n)}$ — получили уровни ур-ия нашей задачи. $n = \pm 2$

$n = \pm 1$ $\quad \hbar^2/2I = R$ — вращ. пост.

при $n = 0$

$$E_0^{(n+1)} - E_0^{(n)} = \hbar^2/2I \left((n+1)^2 - n^2 \right) = \hbar^2/2I \, (2n+1)$$

Возмущение основного состояния ротатора электрическим полем



Возмущение $V = -dE\cos\varphi$ ($d = R\cdot e$ — дипольный момент)

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2I} \cdot \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} - dE\cos\varphi \right) \psi(\varphi) = E\psi(\varphi)$$

$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\hbar n\varphi}$ ← напоминание

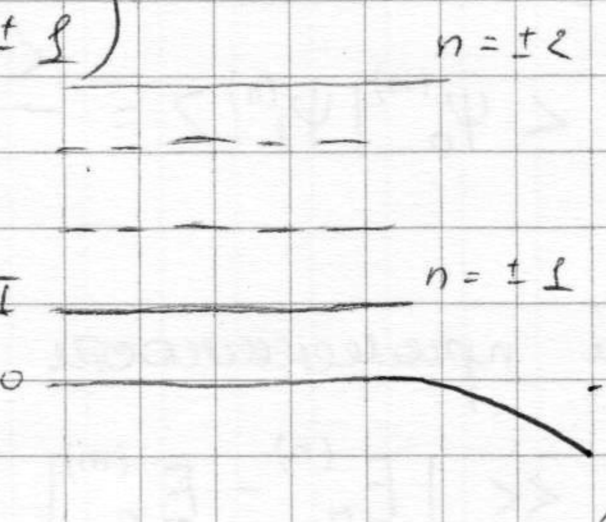
Найдем $E_1^{(0)} = 0 \quad E_2^{(0)} = ?$

$$E_1^{(0)} = \left(\psi_0^{(0)} (-dE\cos\varphi) \psi_0^{(0)} \right) = 0 \qquad \psi_0^{(0)} = 1/\sqrt{2\pi}$$

$$V_{m,0} = 1/2\pi \int_0^{2\pi} e^{+i\hbar m\varphi} (-dE\cos\varphi)\, 1\, d\varphi \ominus \quad m = ? \; (m = \pm 1)$$

if $m = 1 \Rightarrow \ominus - \frac{dE}{2\pi} \cdot 1/2 \cdot 2\pi = -\frac{dE}{2}$

Ответ: $E_2^{(0)} = -\left(\frac{(dE/2)^2 \cdot 2}{\hbar^2/2I} \right)$



Двух атомная молекула (H_2)

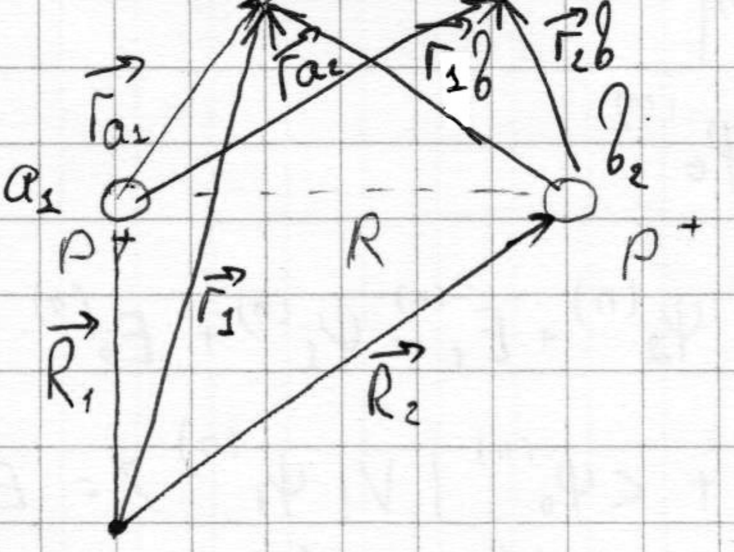
(12 степеней свободы)

$$H = T_1 + T_2 + V_{a1} + V_{b1} + V_{a2} + V_{b2} + e^2/R + V_{12}$$

$V_{a1} = -e^2/r_{a1}$

кулон. эн-я

$V_{12} = e^2/(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$



$\vec{R}_1 + \vec{r}_{a1} = \vec{r}_1$

$\vec{r}_{a2} = \vec{r}_1 - \vec{R}_1$

18.05.15.

$R \to \infty$ перекрыв $\to 0$

$M \to \infty$ (масса ядра) ядерн. движ. (ядра нах-ся в покое).

изучаем электрон движ $2\times\vec{e}$ в поле 2^x точечных центров.

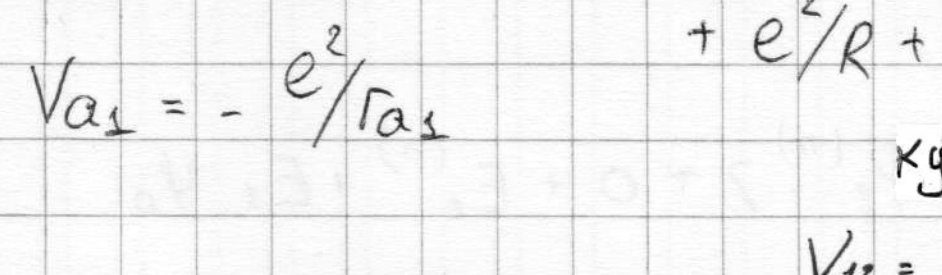
Задача об электронной энергии молекул.

$$H_{H_2} = T_1 + T_2 + e^2/R - \underset{\sim}{e^2/r_{1a}} - e^2/r_{1b} - e^2/r_{2a} - \underset{\sim}{e^2/r_{2b}} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

малы! (для 1-го случая)

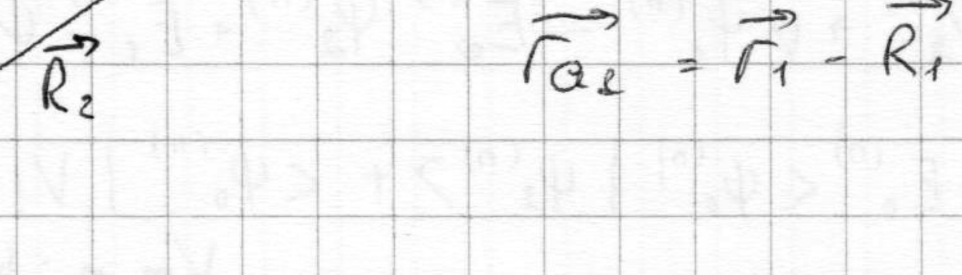
Увеличим расстояние: R — велико

другая конфигурация (она не чем не хуже 1-ой!)



неразличимы

(это норма для квант. мех.)



$$T_1 + T_2 - e^2/r_{1a} - e^2/r_{2e} = H_0^{(1)}$$

E — осн. сост. атома H

$$H_0^{(1)} \psi^{(1)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 2E_0 \psi^{(1)}$$

$$\psi^{(1)}(r_1, r_2) = \psi_0^{(a)}(\vec{r}_1) \cdot \psi_0^{(b)}(\vec{r}_2)$$

$H_0^{(2)} = T_1 + T_2 - e^2/r_{1b} - e^2/r_{2a}$

$H^{(2)}\psi^{(2)}(r_1, r_2) = 2E_0\,\psi^{(2)}(r_1, r_2) \qquad \psi^{(2)}(r_1, r_2) = \psi_{(0)}^{(a)}(r_2)\cdot\psi_0^{(b)}(r_1).$

см. вырождения

Поиск правильной лин. комбинац. вырожд. базиса ($\psi^{(1)}$ и $\psi^{(2)}$).

$\alpha\psi^{(1)} + \beta\psi^{(2)}$

Ограничимся вырожд. п/п. $\psi^{(1)}$ и $\psi^{(2)}$ (по факту они лин. независ.) и на этом базисе найдем матрицу (уже размера 2x2) H_{H_2}

$\langle\psi^{(1)}|H_{H_2}|\psi^{(1)}\rangle \quad \langle\psi^{(1)}|H_{H_2}|\psi^{(2)}\rangle$

$\langle\psi^{(2)}|H_{H_2}|\psi^{(2)}\rangle \quad \langle\psi^{(2)}|H_{H_2}|\psi^{(1)}\rangle \qquad \langle\psi^{(1)}|\psi^{(1)}\rangle = 1$

$\langle\psi^{(1)}|\underline{T_1 + T_2 + e^2/R - e^2/r_{1a}} - e^2/r_{1b} - e^2/r_{2a} - e^2/r_{2b} + e^2/r_{12}|\psi^{(1)}\rangle \;\textcircled{=}\; 2E_0 + e^2/R +$ — подействовав этим выраже на $\psi^{(2)}$

$+ \langle\psi^{(1)}| - e^2/r_{1b} - e^2/r_{2a} + e^2/r_{12}|\psi^{(1)}\rangle$

$K(R)$ — кулоновский интеграл $\qquad S^2(R) = \langle\psi^{(1)}|\psi^{(2)}\rangle$

$\langle\psi^{(2)}|H_{H_2}|\psi^{(2)}\rangle = 2E_0 + e^2/R + K(R)$

$\textcircled{=}\; (2E_0 + e^2/R)S(R) + \langle\psi^{(1)}| - e^2/r_{1a} - e^2/r_{2b} + e^2/r_{12}|\psi^{(2)}\rangle$

$A(R)$ — обменный интеграл (благодаря ему есть (возможен) связь между атомами)

$$H_{H_2} = \begin{pmatrix} 2E_0 + e^2/R + K(R) & (2E_0 + e^2/R)S(R) + A(R) \\ (\text{same}) & 2E_0 + e^2/R + K(R) \end{pmatrix}$$

$$\begin{vmatrix} 2E_0 + e^2/R - \varepsilon & (2E_0 + e^2/R - \varepsilon)S^2(R) + A(R) \\ (\text{same}) & 2E_0 + e^2/R - \varepsilon \end{vmatrix} \cdot \begin{pmatrix}\alpha\\ \beta\end{pmatrix} = 0$$

$H_{H_2}\psi = \varepsilon\psi$

$H_{H_2}(\alpha\psi^{(1)} + \beta\psi^{(2)}) = \varepsilon(\alpha\psi^{(1)} + \beta\psi^{(2)})$

$\langle\psi^{(1)}|H_{H_2}|\psi^{(1)}\rangle\alpha + \langle\psi^{(1)}|H|\psi^{(2)}\rangle\beta = \varepsilon(\alpha + \beta S(R))$

$\langle\psi^{(2)}|$

$\varepsilon_1(R)$
$$\varepsilon_1 = \frac{K(R) - A(R)}{1 - S^2(R)} + 2E_0 + e^2/R$$

$\varepsilon_2(R)$
$$\varepsilon_2 = \frac{K(R) + A(R)}{1 - S^2(R)} + 2E_0 + e^2/R$$

$\alpha_1 = -\beta_1 \qquad \psi_a = \psi^{(1)}(r_1, r_2) - \psi^{(2)}(r_1, r_2)$ — антисимметр.

$\alpha_2 = \beta_2 \qquad \psi_s = \psi^{(1)}(r_1, r_2) + \psi^{(2)}(r_1, r_2)$

антисимм. и симм. по перестановке электронов

Вспомним: надо учесть спин электронов

Один эл-он: $\begin{cases} \hat{S}_x^{(1,2)}\ \hat{S}_y^{(1,2)}\ \hat{S}_z^{(1,2)} \text{ — проекции спинов на оси.} \\ \hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 \end{cases}$ $\quad SU(2)$

суммарный оператор спина $\begin{cases} S_x = S_x^{(1)} \otimes I^{(2)} + I^{(1)} \otimes S_x^{(2)} \\ S_y \\ S_z \end{cases}$ $\quad \hat{S}^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 \qquad SU(2)$

$S_x^{(1)} = \hbar/2$ | выберем базис и запишем матрицы в выбр. базисе.

$\hat{S}^{2(1)} |\pm\rangle_1 = \hbar^2 \, 3/4 \, |\pm\rangle_1$

$S_z^{(1)} |+\rangle_1 = \hbar/2 \, |+\rangle_1$

$S_z^{(1)} |-\rangle_1 = \hbar/2 \, |-\rangle_1$

$\hat{S}_z^{(1)} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$ $\quad S_x^{(1)} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$ $\quad \hat{S}_y^{(1)} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}$

$\hat{S}^{2(1)} = \hbar^2 \frac{3}{4}\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$

$\frac{\hbar^2 l(l+1)}{l=\frac{1}{2}}$

$$\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&0&1&0\\0&0&0&1\\1&0&0&0\\0&1&0&0\end{pmatrix} = \hat{S}_x$$ так же строятся ост. матрицы.

1) найти $\hat{S}_y$ $\hat{S}_z$

2) $S^2 = \frac{\hbar^2}{4}\begin{pmatrix}2&0&0&0\\0&1&1&0\\0&1&1&0\\0&0&0&2\end{pmatrix}$?

3) найти базис

S^2 $\quad \hbar^2 l(l+1)$

$l - ?$ $\quad l = 1, 0$ невырожд.

вырожд. триплеты.

$l = 0: \frac{|+\rangle_1 |-\rangle_2 - |-\rangle_1 |+\rangle_2}{\sqrt{2}}$

$l = 1: |+\rangle_1|+\rangle_2 \quad |-\rangle_1|-\rangle_2 \quad \frac{|+\rangle_1|-\rangle_2 + |-\rangle_1|-\rangle_2}{\sqrt{2}}$

4) с 4 дим S_z дим

антисим. $\qquad$ сим.

$E_a(R) \qquad E_s(R)$

$\Psi_a(r_1, r_2) = -\Psi_a(r_2, r_1)$ $\qquad E_a(R) = 2\cdot E_0 + e^2/R + \frac{K(R) - A(R)}{1 - S^2(R)}$

$\Psi_s(r_1, r_2) = +\Psi_s(r_2, r_1)$ $\qquad E_s(R) = 2\cdot E_0 + e^2/R + \frac{K(R) + A(R)}{1 - S^2(R)}$.

у нас еще есть два спина от двух электронов.

S(спин) = 0 (невырожд сост.) 1-ая группа $\quad {}^0\Sigma(1, 2)$ 1ый и 2-ой электрон.

$S = 1$ (вырожд. триплеты) - 2-ая группа. $\quad {}^1\Sigma_{m_s}(1, 2)$. $\quad m_s = -1, 0, 1$.

${}^1\Sigma_{m_s}(1, 2) = {}^1\Sigma_{m_s}(2, 1)$ - четно, а в нуле нечетно. $\quad {}^0\Sigma(1, 2) = -{}^0\Sigma(2, 1)$.

$$\begin{cases} \Psi_a(r_1, r_2)\, {}^0\Sigma(1, 2) - \text{четн.} \\ \Psi_a(r_1, r_2)\cdot {}^1\Sigma_{m_s}(1, 2) - \text{нечетн.} \\ \Psi_s(r_1, r_2)\, {}^0\Sigma(1, 2) - \text{нечетн.} \\ \Psi_s(r_1, r_2)\cdot {}^1\Sigma_{m_s}(1, 2) \text{ четн.} \end{cases}$$

4 ф-ии (возможные), if не вз-ют друг с другом орбит и спинов спиновые переменные

Хотя $r_1 r_2$ и не взаимодейств, есть принцип Паули: if спин частиц полуцелые, то это фермионы => их волнов. ф-ия д.б. нечетной при одноврем. перестановке коорд. и спинов.

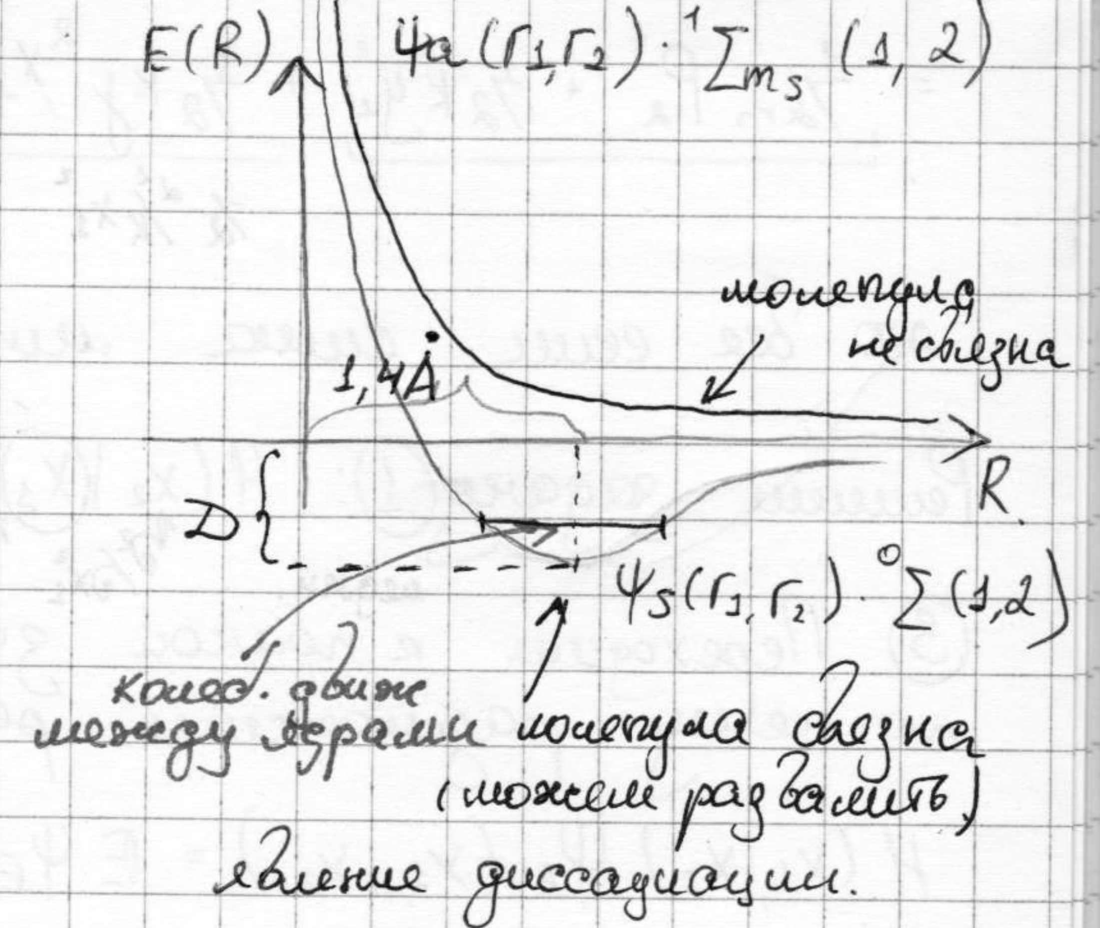
Энергия от спинов перем. сост. не зависит.

Этот принцип работает в любом приближении.

$\Psi_a(r) = A \cdot e^{-r/a}$ — орбита электрона в атоме водорода

$D = 4{,}37$ эВ. теор. — $4{,}38$ эВ. эксперимент.

$4280\ см^{-1}$ — $4390\ см^{-1}$ ← колебательная.

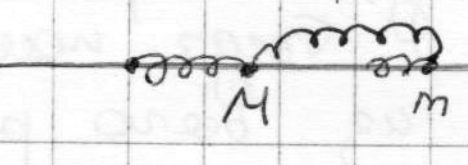


внутренняя энергия

В молекуле кроме электронной энергии 3-ех видов колебательная и вращательная эн-я и движение молекулы как целого (трансляционная эн-я — эн-я центра масс).

Адиабатическое приближение (1-ый прием). (разделение движений частиц с существ. отличными массами.)

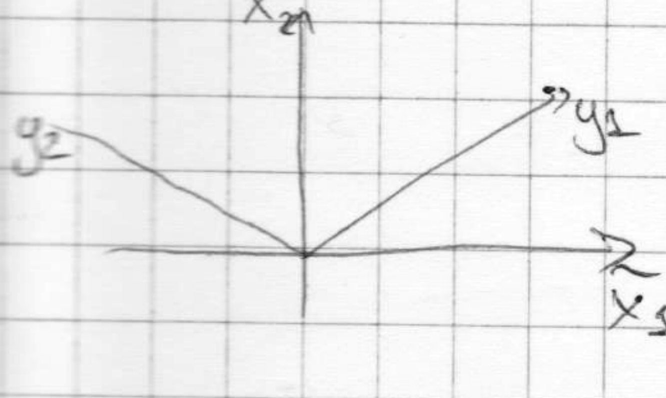
Имеется 2 гармонич. осциллятора.



частица с массой M и m. $M \gg m$

Полная энергия $H = \frac{1}{2M} P_1^2 + \frac{1}{2m} P_2^2 + \frac{1}{2} K \cdot \overbrace{(x_1^2 + x_2^2)}^{\text{2 невзаимодейс. осциллятора}} + \underbrace{\alpha X_1 \cdot X_2}_{\text{их связь}}$

точное реш: 1) преобраз. коорд. $X_1 = \alpha \tilde{X}_1$, $X_2 = \beta \tilde{X}_2$ — выбрать коэф. т. ч. кин. энергия $\frac{1}{2\tilde{m}}(\tilde{P}_1^2 + \tilde{P}_2^2)$



2) Замена (поворот.) от коорд. $\tilde{x}_1 \tilde{x}_2 \to y_1 y_2$ — поворотом на плоск-ти.

привести квадратичн. форму к канонич. виду.

Тогда эти 2 осциллятора разделятся и останется 2 невзаим. осциллятора

3) Получить коллективные два осциллятора

Ответ будет таким: ω_1, ω_2 — частоты коллект. движ. $\omega_1 = \hbar\sqrt{K_1/m}$, $\omega_2 = \hbar\sqrt{K_2/m}$, где

$K_{1,2} = (1+\gamma^2) \cdot K \pm \sqrt{(1-\gamma^2)^2 \cdot K^2 + 4\alpha^2 \gamma^2} = (1+\gamma^2) \cdot K \pm K\sqrt{1 + 2\gamma^2 + \underbrace{\gamma^4}_{\to 0} + 4\alpha^2/K^2 \, \gamma^2} =$ — парам. неадиабатичности

$\gamma = \sqrt{m/M}$ — считаем, что парам. маленький. $\sim 0{,}01$ (маленький)

$= \pm K(1 - \gamma^2(1 - 2\alpha^2/K^2)) + (1+\gamma^2) \cdot K$

$\frac{1}{2}(1+\gamma^2)K + K(1 - \gamma^2(1 - 2\alpha^2/K^2)) =$

1. $M \to \infty$.

2. $H \to H(x_2 | X_1) = \underbrace{\frac{1}{2m} P_2^2}_{\text{кин. эн.}} + \underbrace{\frac{1}{2} K \cdot x_2^2}_{\text{потенц.}} + \frac{1}{2} K X_1^2 + \alpha X_1 \cdot x_2$ — фиксирован. X_1; const.

Сдвиг: $x_2 = y_2 + \gamma \cdot X_1$

$\gamma = ?$ уничтожить внешнюю силу.

$H(y_2 | X_1) = \frac{1}{2m} P_2^2 + \frac{1}{2} K(\varphi_2 + \gamma X_1)^2 + \frac{1}{2} K X_1^2 + \alpha X_1 (\varphi_2 + \gamma \cdot X_1)$

$\frac{1}{2} K(\varphi_2^2 + 2\underline{\gamma \varphi_2 X_1} + \gamma^2 X_1^2) + \underline{\alpha X_1 \cdot \varphi_2}$

надо их уничтожить! *3*

$K \cdot \gamma X_1 + \alpha X_1 = 0 \Rightarrow \gamma = -\alpha/K$ — после такого перех. получаем просто задачу об осцилляторе.

$= \underbrace{\frac{1}{2m} P_2^2 + \frac{1}{2} k y_2^2} + \underbrace{\frac{1}{2} k \gamma^2 x_1^2 + \frac{1}{2} k x_1^2 + \alpha x_1^2 \gamma}$ К - жесткость.

$\frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{k} x_1^2 + \frac{1}{2} k x_1^2 - \alpha^2 x_1^2 / k = \left(\frac{1}{2} k - \frac{\alpha^2}{2k}\right) x_1^2 = \frac{1}{2} k \left(1 - \alpha^2/k^2\right) x_1^2.$

это все если сила линейна по смещению.

Решим задачу (1): $H(x_2 | \underset{\text{фиксир.}}{X_1}) \Psi_{n_2}(x_2 | X_1) = E_{n_2}(X_1) \cdot \Psi_{n_2}(x_2 | X_1)$ (2) задача 2

медлен. $\partial^2/\partial x_1^2$ $\partial^2/\partial x_2^2$ быстр.

(3) Переходим к полной задаче ($M \to \infty$) используем полученный базис и по нему разложим решение полной задачи (адиабатический базис).

$H(x_1, x_2) \Psi_E(x_1, x_2) = E \Psi_E(x_1, x_2)$ (?)

$\Psi_E(x_1, x_2) = \sum_{n_2} \Psi_{n_2}(x_2 | X_1) \varphi_{n_2}(x_1)$

ф-ия по которой разбивается x_2

Сделаем адиаб. приближение (зафикс. число n_2 (квантовое число „быстрых" движений). Тогда полную функцию $\Psi_E(x_1, x_2) = \varphi_{n_2}(X_1) \Psi_{n_2}(x_2 | X_1)$ - оставим из всего ряда одно слагаемое, т.к. быстр. дв-ие всегда подстраивается под медленные движения; все ост. слагаемые описыв. неадиаб. переход.

$H(x_1, x_2) \varphi_{n_2}(x_1) \Psi_{n_2}(x_2 | X_1) = E \varphi_{n_2}(x_1) \Psi_{n_2}(x_2 | X_1)$

$\partial^2/\partial x_1^2$ $\partial^2/\partial x_2^2$ будем считать, что $\partial^2/\partial x_1^2 \Psi_{n_2}(x_2 | X_1) \approx 0$ ($\partial/\partial x_1 \approx 0$)

нужно $\int \Psi_{n_2} H \varphi_{n_2} \Psi_{n_2} dx_2 = \int E \varphi_{n_2} \Psi_{n_2} \Psi \, dx_2$

$\overset{\shortparallel}{E \varphi_{n_2}(x_1)}$

$\varphi_{n_2}(x_1) \int \Psi_{n_2} H(x_1, x_2) \Psi_{n_2}(x_2 | X_1) dx_2 \;=$

$\left(\frac{1}{2M} P_1^2 + \frac{1}{2m} P_2^2 + \frac{1}{2} k (x_1^2 + x_2^2) + \alpha x_1 x_2\right) \Psi_{n_2}(x_2 | x_1) = \left(\frac{1}{2M} P_1^2 + \frac{1}{2} k X_1^2 + E_{n_2}(X_1)\right) \Psi_{n_2}(x_2 | X_1)$

$= \underline{\left(\frac{1}{2M} P_1^2 + \frac{1}{2} k X_1^2 + E_{n_2}(X_1)\right) \varphi_{n_2}(X_1) = E \varphi_{n_2}(X_1)}$ - ур-ие для движ. медл. систем в адиаб. приближении.

H_2 – электронно-колебательно-вращ-но-транс. спектр. $\boxed{1.06.15}$

$\underset{R_1}{O}\overset{e_1\cdot \quad \cdot e_2}{\text{———}}\underset{R_2}{O}$ эл. эн: R-фикс.

$$H_{эл}(r_1, r_2; R)\,\Psi_E^{(эл)}(r_1, r_2; R) = E_{эл}(R)\cdot \Psi_{E(R)}^{(эл)}(r_1, r_2; R)$$

опер. эл. эн-ии применим к волн. ф-ии.

$$H(r_1, r_2, R_1, R_2) = \underline{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{R_1} - \frac{\hbar^2}{2M}\Delta_{R_2}} + \frac{e^2}{R} + H_{эл}(r_1, r_2; R)$$

Адиаб-ая теория возмущения. (разделим на медлен. и быстр движ.).

if эл-ны двигаются по своим орбитам то эл. эн-я $E_{эл}(R)$ будет принадл. одной орбите.

$$\Psi_E(r_1 r_2 R_1 R_2) = \Psi_{E(R)}^{(эл)}(\underset{1,2}{r_1, r_2}; R)\cdot \Psi_{яд_E}(R_1 R_2) = H(r_1 r_2 R_1 R_2)\,\Psi_{E(R)}^{эл}(\;)\cdot \Psi_{яд_E}(R_1 R_2) = E\Psi^{эл}\cdot\Psi_{яд}.$$

1,2 – орбиты (мы рассматр. только связное сост.)

$$\begin{cases} H_{эл}(r_1 r_2 R_1 R_2)\,\Psi_{E(R)}^{эл} = E_{эл}(R)\Psi^{эл} & \text{– уже рассмотрена} \\ \Big(\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{R_1} - \frac{\hbar^2}{2M}\Delta_{R^2}}_{\text{кин эн-ии двух электронов}} + \underbrace{\frac{e^2}{R} + E_{эл}(R)}_{\text{они связаны (зависит от расстояния) эн-я}}\Big)\Psi_E^{яд}(R_1 R_2) = E\Psi^{яд}(R_1 R_2) & \text{– теперь это!} \end{cases}$$

Отделить движения центра масс. $R_{ц.м} = \dfrac{(R_1 + R_2)}{2}$ – это векторы

$R_1 - R_2 = R$.

Перепишем в новых перем. $R_{ц.м}$ и R. (они отделятся (R и $R_{ц.м}$)).

μ-приведенная масса. $\mu = M/2$

$$\Big[\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2M/2}\Delta_R + \frac{e^2}{R} + E_{эл}(R)}_{\text{эн-ия относ движ.}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2\cdot 2M}}_{\text{общая масса}}\Delta_{R_{ц.м}}\Big]\Psi^{яд} = E\Psi^{яд}$$

энергетическое невзаимодействие. эл. электронов

эн-я центра масс

$$\Psi_E^{ц.м}(R_1 R_2) = \underbrace{\Psi_{E_{ц.м.}}^{ц.м}(R_{ц.м})}_{\text{действует}}\cdot\underbrace{\Psi_{E\,относит.}^{относ.\,д}(R)}_{\text{действует}}$$

относит. коорд.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M/2}\Delta_R + \frac{e^2}{R} + E_{эл}(R)\right)\Psi_E^{отн.}(R) = (E - E_{ц.м})\Psi_E^{отн.}(R)$$

Переходим в сферич. систему координат.

$\Delta_R = \dfrac{1}{R^2}\dfrac{\partial}{\partial R}R^2\dfrac{\partial}{\partial R} - \dfrac{\hat{L}^2}{R^2}$ – опер. Лапласа в сферич. системе. $\hat{L}^2$ – угловая часть оператора Лапласа.

угловая часть раздел от радиальной.

Разобьем на 2 сомножителя!

$$\Psi_E^{(отн)}(R) = \underbrace{\Psi_{E\,вращ.}^{\text{вращ. движ}}(\Theta, \varphi)}_{\text{R-фикс меняется угл}\Rightarrow\text{в вращ.}}\cdot\Psi^{\text{рад. отн}}(|R|) \longrightarrow \hat{L}^2\Psi_{E\,вр}^{вр}(\Theta,\varphi) = \underbrace{\hbar^2 l(l+1)}_{\text{собств. число оператора } \hat{L}^2}\Psi_{E\,вр}^{вр}(\Theta,\varphi)$$

(*)

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M/2}\cdot\frac{1}{R^2}\frac{\partial}{\partial R}R^2\frac{\partial}{\partial R}+\frac{\hbar^2}{2M/2}\frac{\hbar^2 l(l+1)}{R^2}+\frac{e^2}{R}+2E_0+\mathcal{E}(R)\right)\psi_E^{\text{рад.отн.}}(R)=(E-E_{у.м})\psi_E^{\text{рад.отн.}}(R)$$

$\sim R_0$ $\quad \partial/\partial R=\partial/\partial r$ $\quad R_0$

здесь нельзя!

эн-я вращ движ. $\sim R_0$

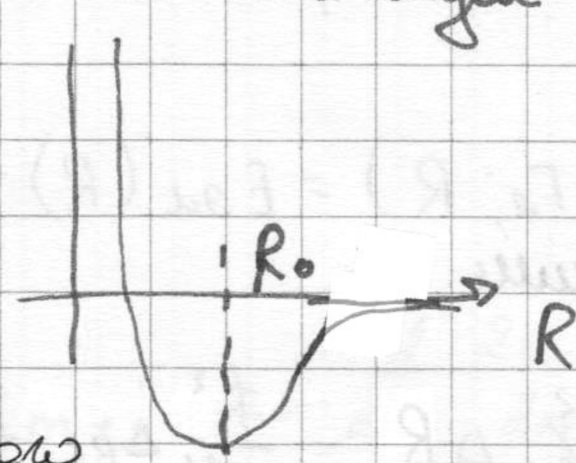
имеет минимум

$$\boxed{E_{эл}(R)=2E_0+\mathcal{E}(R)}$$

при колеб. и вращ. кин. эн = const.

замена означ. что мы пренебрегли взаим. вращ. и колеб.

его нужно раскл. в ряд тейлора (до какого порядка?) 1-ое приближ. по R есть 0.



$r=R-R_0 \ll R_0$ смещ. из положе. равн. (очень мал)

тогда упрощим

- расстояд в линии. а он пропорц. 1-ым гради

самое старшее 2-ое приближ., а ост. отбросим

$$\frac{M/2\,\omega_{кол}^2}{2}\cdot r^2=\frac{W(R)}{R_0}\ \text{- 1-ая произв.}$$

$E_{вр}=B\cdot l\cdot(l+1)$ - это все эн-я осциллятора

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M/2}\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{M/2\cdot\omega_{колеб}^2}{2}r^2\right)\psi_E^{колеб}(r)=\left(E-E_{вр}-W(R_0)-E_{у.м}\right)\psi_E^{колеб}(r)$$

мы её уже решали

т.к. это осциллятор $\quad E_{кол}=\hbar\omega_к(n+1/2) \Leftrightarrow n=0,1,2.$

$\Leftrightarrow$ $E-E_{вр}-W(R_0)-E_{у.м}$ - наши спектр молекул.

полн. эн-я

$$E=E_{кол}+E_{вр}+\underbrace{W(R_0)}_{эл\text{-ая эн-я}}+E_{у.м}$$

$E_{эл\text{-ая}}\sim 4,7\ эВ$ - микровол.

$\hbar\omega_к$ - колеб. эн-я на 1-ом уровне $\sim 0,54\ эВ$

молекула светится во всех зех спектрах

вращ. постоянная

$B\sim 7,6\cdot 10^{-3}\ эВ$ - видим

Эл-ты теории твердого тела. эн-я взаимодейств. с ядрами

$$H=-\frac{\hbar^2}{2M}\sum_i\Delta_i-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_k\Delta_k+\frac{1}{2}\sum_{i\neq i}\frac{e^2}{(\vec r_i-\vec r_j)}+\sum_{i\neq i}V(R_i-R_j)+\sum_{i\geq j}V(r_i-R_j)$$

i - номер атома нашей решетки

кин. эн электронов.

номер электрона

значит эл-ны разные

потенц. эн-я пары ядер (отталкив.)

1-ое приближение это адиабатика (разделяет движ. ядер если элект-ны сохр. расст. а...)

$$\begin{cases}(T_{эл}+V_{эл.эл}+V_{эл.яд})\psi_{эл}(r_1,\dots;R_1\dots)=E_{эл}(R_1\dots)\psi_{эл}\psi_{эл}(r_1\dots;R_1)\\ [T_{яд}+V_{яд.яд}+E_{эл}(R\dots)]\psi_{яд}(R\dots)=E\cdot\psi_{яд}\end{cases}$$

1. Одно эл-ое приближение. Считают что все эл-ны двиг. незав. друг от друга.) Пренебрежем $V_{эл.эл}$ тогда $\psi_{эл}(r_1,r_2,\dots;R_1\dots)^2$

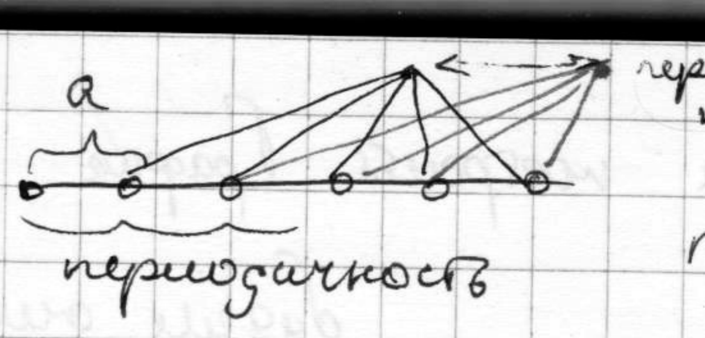
очень плохо, но что поделать.

$$=\psi_{эл}^{(1)}(r_1;R\dots)\cdot\psi_{эл}^{(2)}(r_2;R\dots)\dots$$

Одно электронное уравнение.

$$\Big[\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta}_{кин.\ эн}+\underbrace{V_{эл.яд}}_{связ.\ с\ номером\ j}\Big]\psi_{эл}^{(1)}=E^{(1)}\psi_{эл}^{(1)}$$

$\vartheta_{эл.ед}(r) = \vartheta_{эл.ед}(r + an)$
обладает св-ом периодичности



$n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$

$\Rightarrow \exists$ оператор трансляции! $[T_{an}, H^{(1)}] = 0.$

операция трансляции! есть трансляционная симметр-я

Будем искать волновую ф-ию

$$\begin{cases} H^{(1)}\psi^{(1)}_{эл} = E^{(1)}\psi^{(1)}_{эл} \\ T_{an}\psi^{(1)}_{эл} = \lambda_n \cdot \psi^{(1)}_{эл} \end{cases} \qquad \lambda_n = e^{\frac{ikan}{i}}$$

собств. число

число различ.
разл. ф-ий

? $|\lambda_n| = 1$

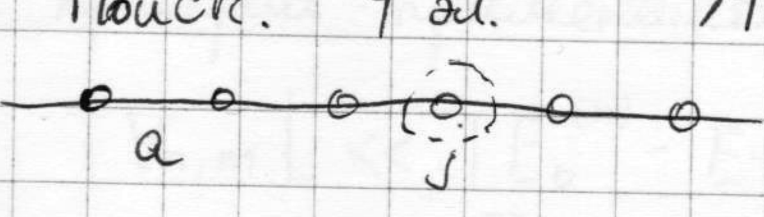
Подействуем операц. трансляции: $\hat{T}_{an}\psi^{(1)}_{эл}(r) = \psi^{(1)}_{эл}(r + an) = e^{ikan}\psi^{(1)}_{эл}(r)$

Блох $\longrightarrow$ Блоховская волна. $\underbrace{\psi^{(1)}_{эл}(r) = \overbrace{e^{ikr}}^{непериод} \cdot \overbrace{U_k(r)}^{периодич.}}_{убедимся, что это работает}$, где $U_k(r) = U_k(r + an)$

подейств. операц. сдвига на эту ф-ию.

$\hat{T}_{an}\psi^{(1)}_{эл} = e^{ik(r+an)} \cdot U_k(r + an) = \lambda_n \psi^{(1)}_{эл}$

Поиск. $\psi^{(1)}_{эл}$ МОЛКАО молекулярная орбиталь - лин. комбин. ат. орбит.



$$\underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + (\underset{\text{потенц. притяж. электрона}}{\vartheta_j} - E(k))\right]}_{H^{(1)}_j}\varphi_j = 0.$$ - атомная задача считаем, что решена

$\psi^{(1)}_{эл} = \sum_j c_j \varphi_j(r)$?

C_j - сист. ур-ий.

$\sum_j c_j H^{(1)}\varphi_j(r) = \sum_j c_j E^{(1)}_{(k)}\varphi_j(r)$

$H^{(1)} = H^{(1)}_j + H^{(1)'}$ $\qquad \sum_j c_j(\varepsilon(k)\varphi_j(r) + H^{(1)'}\varphi_j(r)) = \sum_j c_j E^{(1)}_{(k)}\varphi_j(r)$

$c_j\,\varepsilon(k) + \sum_{i\neq j} H^{(1)'}_{ji} c_i = \boxed{H^{(1)'}_{ij} = \langle\varphi_j|H^{(1)'}_{ij}} c_i$

$= E^{(1)}_{(k)} c_j$

$\lambda = -\langle\varphi_j|H^{(1)}|\varphi_j\rangle$

$i \neq j$ $\quad -\langle\varphi_j|H^{(1)'}|\varphi_i\rangle = \beta(i - j)$

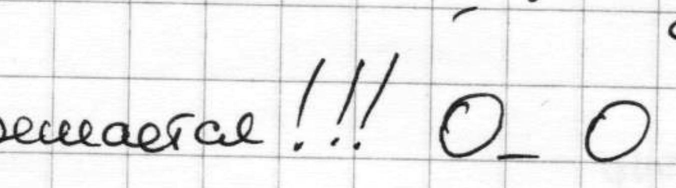
- в этом вся суть!

$C_h(E^{(1)}_{(k)} + \lambda) + \sum_{i\neq h} c_i\beta(j - h) = 0$ - оказывается она решается!!! O_O

$C_h = e^{ikah}$? тогда $E^{(1)}_{(k)}$ - определится.

это и будет реш

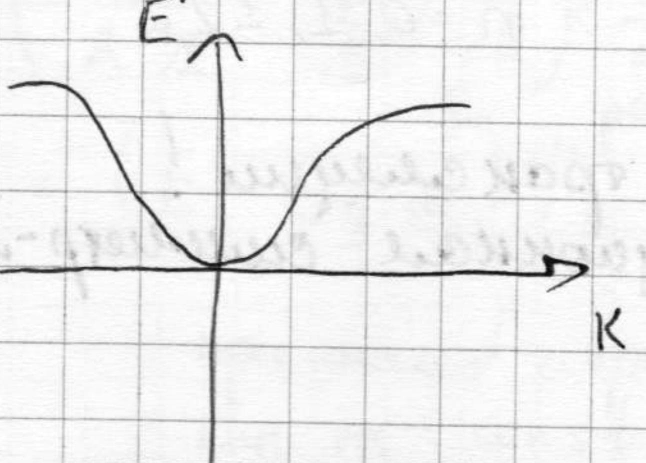
$E^{(1)}_{(k)}$ условие: учет ближайших соседей.



если учесть 2 ближ. соседа будет вид

$E^{(1)}_{(k)} = -\lambda - 2\beta\cos(ka)$ $\qquad$ одном: $E^{(1)}_{(k)} = -\lambda - 2\beta(\cos k_x a_x + \cos k_y a_y + \cos k_z a_z)$

Теперь можем построить график.



будем считать, что k-мал.
разложим в ряд

$$E^{(1)}_{(k)} \sim \underset{\overset{\shortparallel}{0}}{E_{min}} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \qquad m^* = \frac{\hbar^2}{2\beta a^2} \quad 1\Big/\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}$$

электрон может обладать разной массой внутри

$\boxed{\alpha > 0 \quad R > 0}$

Последняя картиночка!!!!!!!! заполнено.

N невзаим. атомов. если учесть спин. то на 1 электрон приходится

Вспомним принцип Паули: 1. a/c
2. в одном сост. может н ах 1 эл