момента. Квадрат оператора $s^2 = s_1^2 + s_2^2 + s_3^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 = s(s+1)\hbar^2$, где $s = \frac{1}{2}$. Именно в этом смысле говорят, что спин электрона равен $\frac{1}{2}$.

Пространство состояний $\mathcal{H}_S$ естественно представлять как пары функций

$$\Psi(x, y, z) = \begin{pmatrix} \psi_1(x, y, z) \\ \psi_2(x, y, z) \end{pmatrix},$$

отождествив $\psi(x, y, z) \otimes h_1$ с $\binom{\psi(x,y,z)}{0}$, а $\psi(x, y, z) \otimes h_2$ с $\binom{0}{\psi(x,y,z)}$.

Вектор-функция $\Psi(x, y, z) = \binom{\psi_1}{\psi_2}$ называется спинором. Физики $\Psi(x, y, z)$ записывают как $\Psi(x, y, z, \sigma)$, понимая $\sigma = \frac{1}{2}$ (или «+») как компоненту $\mathcal{H} \otimes h_1$, $\sigma = -\frac{1}{2}$ (или «−») как компоненту $\mathcal{H} \otimes h_2$.

Если сферически-симметричному гамильтониану H соответствует представление ρ_1 в пространстве $\mathcal{H}$ и ρ_2 в пространстве H, то

$$\rho_s(g) = \rho_1(g) \otimes \rho_2(g)$$

представление $\mathrm{SO}(3)$ в пространстве $\mathcal{H}_S = \mathcal{H} \otimes H$.

Пусть $\rho_1(g) = e^{-i(L_j a_j)}$, $\rho_2(g) = e^{-is_j a_j}$, где a_j — параметры. Легко проверить, что

$$\left.\frac{\partial \rho_s(g)}{\partial a_j}\right|_{a=0} = -i(L_j \otimes I + I \otimes s_j), \quad j = 1, 2, 3.$$

Следовательно, для системы со сферически-симметричным оператором Шредингера справедлив закон сохранения полного момента импульса $J_j = L_j + s_j$.

5. Теория возмущений

Точному решению уравнения Шредингера

$$H\psi_n = E_n\psi_n \tag{2.29}$$

поддаются немногие системы. Однако если $H = H_0 + V$, H_0 — точно решаемая задача, а $V \ll H_0$ — малое возмущение, то задачу с гамильтонианом H можно решить приближенно. Такая теория называется «теорией возмущений». В теории возмущений есть два метода.

В одном — возмущение рассматривается как причина изменения состояний. Этот метод полезен для стационарного случая.

В другом — состояния не меняются, а система совершает переходы между состояниями.

Стационарный, невырожденный случай

Пусть H_0 и V не зависят от времени. Пусть нам известно решение невозмущенной задачи

$$H_0\psi_n^0 = E_n^0\psi_n^0, \tag{2.30}$$

спектр которой мы будем считать невырожденным и дискретным. Будем искать ψ_n в виде

$$\psi_n = \sum_m c_m(n)\psi_m^0. \tag{2.31}$$

Подставив (2.31) в (2.29), получим

$$\begin{gathered}(H_0+V)\left(\sum_m c_m(n)\psi_m^0\right) = E_n\left(\sum_m c_m(n)\psi_m^0\right), \\ \sum_m c_m(n)\left(E_m^0\psi_m^0 + V\psi_m^0\right) = \sum_m c_m(n)E_n\psi_m^0.\end{gathered}$$

Умножив скалярно на вектор ψ_k^0 последнее равенство, получим

$$\left(E_n - E_k^0\right)c_k(n) = \sum_m c_m(n)V_{km}, \tag{2.32}$$

где $V_{km} = \langle\psi_k^0|V|\psi_m^0\rangle = \int \overline{\psi}_k^0 V\psi_m^0\, dV$.

Разложим теперь E_n и $c_m(n)$ по параметру малости, т. е.будем искать E_n и $c_m(n)$ в виде

$$\begin{aligned}E_n &= E_n^0 + E_n^1 + E_n^2 + \ldots, \\ c_m(n) &= \delta_m^n + c_m^1(n) + c_m^2(n) + \ldots,\end{aligned} \tag{2.33}$$

где E_n^1 и c_m^1 порядка малости V, E_n^2 и c_m^2 второго порядка малости по V и т. д.

Подставим (2.33) в (2.32) и приравняем члены с одинаковыми порядками малости по V.

Получаем

$$\left(\left(E_n^0 - E_k^0\right) + E_n^1 + E_n^2 + \ldots\right)\left(\delta_k^n + c_k^1(n) + c_k^2(n) + \ldots\right) = \\ = \sum_m \left(\delta_m^n + c_m^1(n) + c_m^2(n) + \ldots\right) V_{km}.$$

Сравнивая нулевой порядок малости, получаем

$$\left(E_n^0 - E_k^0\right)\delta_k^n = 0.$$

Из первого порядка малости следует, что

$$E_n^1\delta_k^n + c_k^1(n)\left(E_n^0 - E_k^0\right) = \sum_m \delta_m^n V_{km}.$$

1) $n = k$, следовательно, $E_n^1 = V_{nn}$;
2) $n \neq k$, следовательно, $c_k^1 = \dfrac{V_{kn}}{E_n^0 - E_k^0}$.

Величина $c_n^1(n)$ не находится из этих уравнений. Из условия нормировки (это «заклинание» означает, что мы хотим, чтобы $|\psi_n^0 + \psi_n^1|^2$, где

$$\psi_n^1 = \sum_{m\neq n} \frac{V_{mn}}{E_n^0 - E_m^0}\psi_m^0, \tag{2.34}$$

отличалась от 1 на второй порядок малости) следует, что $c_n^1(n) = 0$.

Из поправки первого приближения к волновым функциям (2.34) следует, что метод применим, если

$$|V_{mn}| \ll |E_n^0 - E_m^0|.$$

Сравнивая теперь второй порядок малости, получаем

$$E_n^2\delta_k^n + E_n^1 c_k^1(n) + \left(E_n^0 - E_k^0\right)c_k^2(n) = \sum_m c_m^1(n) V_{km}.$$

1) $n = k$, $E_n^2 = \sum\limits_{m \neq n} \dfrac{|V_{mn}|^2}{E_n^0 - E_m^0}$;

2) $n \neq k$,

$$c_k^2(n) = \frac{1}{(E_n^0 - E_k^0)} \left(\sum_{m \neq n} \frac{V_{mn} V_{km}}{E_n^0 - E_m^0} - \frac{V_{kn} V_{nn}}{E_n^0 - E_k^0} \right).$$

И т. д.

Вырожденный случай

Пусть $\psi_{n,\alpha}^0$, $\alpha = 1, \ldots, N$ — линейно независимые решения уравнения $H_0 \psi_{n,\alpha}^0 = E_n^0 \psi_{n,\alpha}^0$, соответствующие N-кратному вырожденному собственному значению E_n^0. Будем называть векторы в этом подпространстве *правильными*, если они мало меняются под действием возмущения.

Будем искать функции нулевого приближения как линейные комбинации функций $\psi_{n,\alpha}^0$. Тогда на коэффициенты $c^{(1)} = (c_\alpha^1)$ этой линейной комбинации получаем линейное однородное уравнение

$$(V - E^{(1)} I) c^{(1)} = 0, \quad \text{где} \quad V = (V_{\alpha,\beta}),$$

$$V_{\alpha,\beta} = \int \widehat{\psi}_{n,\alpha}^0 V \psi_{n,\beta}^0, \quad I \text{ — единичная } N \times N \text{ матрица.}$$

Это уравнение имеет ненулевое решение при условии $\det(V - E^{(1)} I) = 0$, что определяет первые поправки к энергии.

Получаем следующий результат.

Правильные волновые функции нулевого приближения — это собственные векторы оператора возмущения, спроектированные на подпространство данного вырожденного уровня. Поправка к уровню энергии, соответствующая данной правильной волновой функции, равна среднему от возмущения в этом состоянии.

Применение. Атом в магнитном поле. Эффект Зеемана

Рассмотрим атом (например, водорода) в постоянном малом магнитном поле. Пренебрежем полным спином атома и вместо суммы будем рассматривать один электрон. Напомним, что в классической теории

$$L(q,\dot q)=\frac{m\vec v^2}{2}+\frac{e}{c}\vec A\vec v-e\varphi,$$

при условии $\operatorname{div} A=0$. Чтобы получить $\widehat H$, нужно из уравнения $p=\frac{\partial L}{\partial\dot q}$ выразить $\dot q=\dot q(p,q)$ и подставить в $H=H(p,q)=p\dot q-L(q,\dot q)$.

Проделаем все это с нашим лагранжианом

$$\vec p=\frac{\partial L}{\partial\vec v}=m\vec v+\frac{e}{c}\vec A,\quad \vec v=\frac{1}{m}\vec p-\frac{e}{mc}\vec A.$$

Замечая, что нет проблемы с расстановкой порядка операторов $\widehat p$ и $\widehat A$, так как $[\widehat p,\widehat A]=-i\hbar\operatorname{div} A=0$, получаем

$$\widehat H=pv-L=\left(\widehat{mv+\frac{e}{c},v}\right)-L=\frac{1}{2m}\left(\widehat p-\frac{e}{c}\widehat A\right)^2+e\widehat\varphi=$$
$$=\widehat H_0+\frac{|e|}{mc}\widehat A\widehat p+\frac{e^2}{2mc^2}(\widehat A)^2,$$

где $H_0=\dfrac{p^2}{2m}+e\varphi$.

Условия $\vec H=\operatorname{rot}\vec A$, $\operatorname{div}\vec A=0$ выполняются для постоянного магнитного поля $\vec H$, если $\vec A=\frac{1}{2}[\vec H,\vec r\,]$. Подставляя это выражение в гамильтониан и пренебрегая последним членом из-за его второго порядка малости по H, получаем

$$\widehat H\approx\widehat H_0+\frac{|e|}{2mc}[\vec H,\vec r\,]\widehat p=\widehat H_0+\frac{|e|}{2mc}\vec H[\vec r,\widehat p\,]=\widehat H_0+\frac{|e|}{2mc}\vec H\widehat L,$$

где $\widehat L=[\widehat r,\widehat p\,]$.

Считая, что магнитное поле направлено по оси z, получаем, что по теории возмущений поправка $\Delta E=\mu_B H\overline{L}_z$, где $\mu_B=\dfrac{|e|\hbar}{2mc}$, а $\overline{L}_z$ равно среднему значению невозбужденного состояния z-й составляющей момента. Т. е. магнитное поле снимает вырождение углового момента вдоль своего направления. Это называют *эффектом Зеемана*.

Посмотрим на это явление с точки зрения теории представлений групп. У сферически-симметричного гамильтониана (кулоновская задача, электрон атома водорода) все пространство состояний раскладывается в прямую сумму пространств неприводимых представлений группы $\mathrm{SO}(3)$. После включения магнитного поля по оси x_3 (z) каждое неприводимое представление $\mathrm{SO}(3)$ ограничивается на подгруппу $S^1 \subset \mathrm{SO}(3)$, состоящую из вращений вокруг этой оси. S^1 — абелева группа и все ее неприводимые представления одномерны, а состояния, соответствующие разным инвариантным относительно S^1 подпространствам, имеют, вообще говоря, разные энергетические уровни. Это расщепление спектральных линий при включении магнитного поля наблюдается в эксперименте.

Возмущения, зависящие от времени

Пусть теперь возмущение зависит от времени: $V = V(t)$. Воспользуемся вторым методом теории возмущений. Будем считать, что нам известны волновые функции ψ_k^0 невозмущенной задачи, т. е.решения нестационарного уравнения Шредингера для невозмущенного гамильтониана H_0

$$i\hbar\frac{\partial\psi_k^0}{\partial t} = H_0\psi_k^0, \tag{2.35}$$

а произвольное решение (2.35) может быть записано в виде $\psi = \sum a_k\psi_k^0$. Будем искать решение уравнения

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = (H_0 + V)\psi \tag{2.36}$$

в виде

$$\psi = \sum_k a_k(t)\psi_k^0. \tag{2.37}$$

Подставляя (2.37) в (2.36) и учитывая (2.35), получаем

$$i\hbar\sum_k \psi_k^0\frac{\partial a_k(t)}{\partial t} = \sum_k a_k V\psi_k^0. \tag{2.38}$$

Умножив (2.38) скалярно на ψ_m^0, получим

$$i\hbar\frac{\partial a_m(t)}{\partial t} = \sum_k a_k(t)V_{mk}(t), \tag{2.39}$$

где $V_{mk}(t) = \langle\psi_m^0(t)|V|\psi_k^0(t)\rangle = \int \overline{\psi}_m^0(t)V\psi_k^0(t)\,dV = V_{mk}e^{i\omega_{mk}t}$, $\omega_{mk} = \dfrac{E_m^0 - E_k^0}{\hbar}$, V_{mk}, вообще говоря, тоже зависят от времени:

$$V_{mk} = \langle\psi_m^0|V|\psi_k^0\rangle = \int \overline{\psi}_m^0 V(t)\psi_k^0\,dV.$$

Пусть $V \to 0$ при $t \to \pm\infty$.

Рассмотрим возмущение n-го стационарного состояния ψ_n^0 при изменении времени t от $-\infty$ к $+\infty$. Ищем $\psi_n(t)$ в виде

$$\psi_n(t) = \sum_k a_{nk}(t)\psi_k^0 e^{-\frac{E_n}{\hbar}t},$$
$$a_{nk}(t) = a_{nk}^0 + a_{nk}^1(t),$$

где $a_{nk}^0 = \delta_n^k$ имеет нулевой порядок малости, а $a_{nk}^1(t)$ имеет первый порядок малости по V.

В первом приближении получаем

$$i\hbar\frac{da_{nk}^1(t)}{dt} = V_{nk}(t),$$
$$a_{nk}^1(t) = -\frac{i}{\hbar}\int\limits_{-\infty}^{t} V_{nk}e^{i\omega_{nk}t}\,dt.$$

Следовательно, $a_{nk}(t) = a_{nk}^1(t)$ при $n \neq k$, а $a_{nn}(t) = 1 + a_{nn}^1(t) = 1 - \frac{i}{\hbar}\int\limits_{-\infty}^{t} V_{nn}\,dt$.

Вероятность перехода из состояния n в состояние k при $t \to +\infty$ равна

$$W_{nk} = \frac{1}{\hbar^2}\left|\int\limits_{-\infty}^{\infty} V_{nk}e^{i\omega_{nk}t}\,dt\right|^2. \tag{2.40}$$

Периодическое возмущение. Атом в поле электромагнитной волны

Пусть $\widehat{V} = e\widehat{E}(\omega)e^{i\omega t}$. Из формулы (2.40) получаем, что

$$W_{nk} = \frac{e^2}{\hbar^2}\left|\int \overline{\psi}_n E(\omega)\psi_k\, dV\right|^2 \left|\int e^{i\omega t}e^{i\omega_{nk}t}\, dt\right|^2. \tag{2.41}$$

Последний сомножитель в (2.41) не обращается в нуль, если $\omega = -\omega_{nk}$. Получаем, что ненулевая вероятность перехода W_{nk} существует между состояниями при условии $\omega = -\dfrac{E_n - E_k}{\hbar}$ или $E_k - E_n = \hbar\omega$. Этот результат соответствует правилу Бора о поглощении атомом кванта света.

6. Квазиклассическое приближение

Пусть $\lambda = \dfrac{\hbar}{p} \ll L$, где L — некая длина, свойственная данной задаче. Такие системы называются *квазиклассическими*.

В уравнении Шредингера

$$\frac{\hbar}{2m}\Delta\psi + (E - U)\psi = 0 \tag{2.42}$$

сделаем подстановку $\psi = e^{i\frac{\sigma}{\hbar}}$. Получаем

$$\frac{1}{2m}(\nabla\sigma)^2 - \frac{i\hbar}{2m}\Delta\sigma = E - U. \tag{2.43}$$

При $\hbar \to 0$ можно искать решение в виде ряда

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{\hbar}{i}\sigma_1 + \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2\sigma_2 + \ldots \tag{2.44}$$

по степеням $\hbar$.

Рассмотрим одномерный случай. Тогда (2.43) эквивалентно

$$\frac{1}{2m}(\sigma')^2 - \frac{i\hbar}{2m}\sigma'' = E - U(x). \tag{2.45}$$