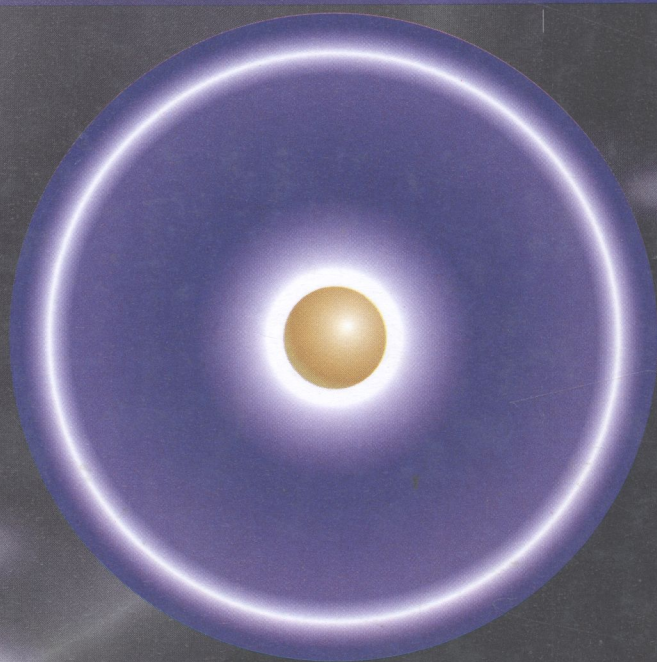


І.Р.ЮХНОВСЬКИЙ

ОСНОВИ  
КВАНТОВОЇ  
МЕХАНІКИ



Навчальний посібник

55001 /  
2094

І.Р.ЮХНОВСЬКИЙ

---

# ОСНОВИ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ

---

3377-10

2-ге видання, перероблене й доповнене

*Допущено Міністерством освіти  
і науки України*

Навчальний посібник  
для студентів фізичних спеціальностей  
вищих навчальних закладів

Київ  
“Либідь”  
2002

ББК 22.314я73

Ю94

*Розповсюдження й тиражування  
без офіційного дозволу видавництва заборонено*

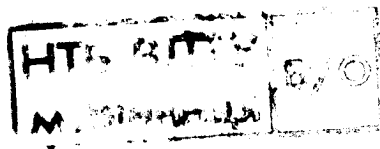
Рецензенти:

акад. НАН України *О. Г. Ситенко*,  
д-р фіз.-мат. наук, проф. *В. І. Лендвел*,  
канд. фіз.-мат. наук, доц. *І. І. Гайсак*

*Допущено Міністерством освіти і науки України  
(лист № 14/18.2-1245 від 03.09.2001 р.)*

Редакція літератури з природничих і технічних наук

Редактор *А. С. Мнншенко*



ISBN 966-06-217-0

© І. Р. ЮХНОВСЬКИЙ, 1995

© І. Р. ЮХНОВСЬКИЙ, 2002, зі змінами

## ПЕРЕДМОВА

**К**вантова механіка описує стан і рух частинок та об'єктів мікросвіту. Мікросвіт — це світ елементарних частинок: фотонів, потоки яких підлягають рівнянням Максвелла, електронів, позитронів, мезонів, нуклонів, ядер атомів, молекул та їх систем із такими властивостями, де поряд із корпускулярною проявляється й хвильова природа частинки. Висновки квантової механіки справедливі до певної граничної швидкості окремої частинки, наприклад електрона, коли його середня кінетична енергія набагато менша від енергії спокою. За цією межею квантова механіка переходить у квантову теорію поля.

Квантова механіка як наука, що була створена на основі узагальнення результатів дослідження численних явищ та експериментів, віддзеркалює логічну картину подій і закономірностей мікросвіту.

Квантова механіка ґрунтується на постулатах двох основних груп: перші визначають стан об'єкта, а другі — причинно-наслідковий зв'язок явищ мікросвіту. Ці постулати знаходять своє макроскопічне вираження в рівняннях руху — хвильових рівняннях руху квантової механіки, рівняннях Шредінгера, Дірака. На цих постулатах побудовано логічний математичний апарат квантової теорії. Теоретичні здобутки квантової

механіки підтверджуються експериментом, що блискуче доводить справедливість постулатів.

Звичайно, справжнім тріумфом квантової механіки вважається опис тонкої і надтонкої структур спектра атома водню, найпростішого серед елементів періодичної системи Менделєєва. Але найбільшим досягненням цієї науки є розробка наближених методів розрахунку поведінки системи багатьох частинок. Відкрито нові принципи, зокрема принцип тожності елементарних частинок, і нові закони збереження. Намагаючись якнайближче підійти до характеристики реального стану об'єктів, квантова механіка завдяки праці цілої армії фізиків, математиків і хіміків з усього світу збагатилась ефективними методами, які покладені в основу багатьох наукових дисциплін.

Усе це свідчить про те, що квантова механіка є плодом великого людського творчого натхнення. Пізнання її суті сповнює багатством чистоти її послідовності мислення.

Сучасні курси квантової механіки як за обсягом фактичного матеріалу, так і за глибиною аналізу явищ мікросвіту незрівнянно повніші, ніж пропонований навчальний посібник. Проте концентрований огляд сукупності основних методів квантової теорії буде корисним вступом до вивчення повних, але й набагато складніших монографій і курсів із цієї теми.

Автор безмежно вдячний своїм учням Григорію Понеділку й Ігорю Мриглоду за величезну допомогу в підготовці книги.

## ВСТУП

У фізиці кінця XIX ст. склалася надзвичайно цікава ситуація. Стара класична фізика, яка, описуючи рух матеріальних частинок, базувалася на ідеях ньютонівської механіки й рівняннях Максвелла для електромагнітного поля, пояснювала переважно всі відомі на той час експерименти. І здавалося, що основне завдання фізики полягало в тому, аби довести до кінця розрахунки для тих випадків, для яких це ще не вдалося зробити. Ідейний бік не викликав сумнівів. Становище у фізиці того часу яскраво характеризують слова одного відомого фізика, котрий зауважив, що у фізиці залишилося три основні нерозв'язані задачі: вивести формулу для рівноважного теплового випромінювання, з'ясувати природу кулястої блискавки й пояснити, чому гуде електричний дріт. Саме перша з цих задач і була тим пробним каменем, на якому чітко проявилась обмеженість класичних уявлень.

**Випромінювання абсолютно чорного тіла.** Зручним об'єктом теоретичних досліджень рівноважного випромінювання є поняття абсолютно чорного тіла, яке вперше запропонував німецький фізик Густав Кірхгоф. Абсолютно чорне тіло уявлялось як порожнина, котра має електромагнітне поле й оточена стінками, нагрітими до деякої температури. Стінки повністю поглинають випромінювання, що падає на них. Коли така система приходить у стан термодинамічної рівноваги, в ній устанавлюється певна спектральна щільність рівноважного випромінювання, яка може залежати лише від температури.

Використання методів статистичної фізики для опису рівноважного випромінювання привело до парадоксальної ситуації. Суть її в тому, що система матеріальних частинок з електромагнітним полем ніколи не зможе досягти стану термодинамічної рівноваги. Це пов'язане з тим, що електромагнітне поле має безліч ступенів вільності й, отже, вся енергія системи, згідно із законом рівномірного

розподілу енергії по всіх ступенях вільності, повинна перейти у випромінювання. Англійський учений Д. Джінс писав: «Не може бути рівноваги між матерією та променевою теплою доти, доки матерія не втратить усю свою енергію через випромінювання». Таку ситуацію в теорії теплового випромінювання Пауль Ернфест назвав «*ультрафіолетовою катастрофою*».

Вихід із цієї ситуації запропонував німецький учений Макс Планк у зовсім несподіваний для класичної фізики спосіб. Виходячи з умови існування термодинамічної рівноваги між матерією та полем, він дійшов висновку, що *енергетичний обмін між матерією та полем має здійснюватися дискретно*. При цьому сам Планк розглядав *дискретність енергії не як властивість випромінювання, а як результат його взаємодії з речовиною*. У своїй доповіді 14 грудня 1900 р. Планк уперше навів формулу для кванта енергії

$$E_0 = \hbar\omega = h\nu \quad (\text{B.1})$$

(де  $\hbar = h/2\pi$ ), оцінив універсальну сталу  $h$  (стала Планка) й теоретично вивів закон спектрального розподілу для випромінювання абсолютно чорного тіла. Цей день, за власним визнанням М. Планка, і став «днем народження квантової теорії».

**Явище фотоефекту.** В 1900—1905 рр., незважаючи на доти нечуване й незвичне припущення Планка та ґрунтовний опис експериментальних даних на основі формули випромінювання, в літературі питання квантування енергії майже не обговорювалося. Першим, хто не лише усвідомив його фундаментальний характер, а й уніс принципово інше розуміння, був Альберт Ейнштейн. Він припустив, що саме випромінювання поводить себе як сукупність частинок (фотонів). Це дало змогу Ейнштейну в 1905 р. пояснити такі незбагненні для класичної теорії електромагнітного поля явища, як фотоефект, правило Стокса для флуоресценції та фотоіонізації газу.

Суть фотоефекту, відкритого німецьким фізиком Густавом Герцем у 1887 р., полягає в тому, що під час опромінювання світлом поверхні металу з нього вилітають електрони. При цьому швидкість фотоелектронів не залежить від інтенсивності падаючого світла, як мало б бути, коли виходити з класичних уявлень, а визначається лише його частотою. Крім того, було неясно, чому ефект спостерігався практично відразу з початком опромінювання, а не через деякий час, коли нагромадиться енергія для відривання електрона від атома, як це впливало з класичної електродинаміки.

Виходячи з того, що світло певної частоти можна розглядати як сукупність частинок-фотонів, а взаємодія з металом зводиться до окремих актів поглинання фотонів, А. Ейнштейн вивів просту формулу для енергії фотоелектронів:

$$\frac{mv^2}{2} = h\nu - W, \quad (\text{В.2})$$

де  $W$  — робота виходу електрона з металу.

Формула (В.2) виражає звичайний закон збереження енергії. Згодом теорія фотоефекту Ейнштейна дістала блискуче експериментальне підтвердження. Стали зрозумілі дві особливості фотоефекту, які не можна пояснити на основі класичного розгляду, а саме: з одного боку, є порогове значення частоти падаючого світла ( $\nu_0 = W/h$ ), нижче якого фотоефект не спостерігається, і з іншого — енергія електронів не залежить від інтенсивності світла, котра визначає тільки число електронів, що вивільняються за одиницю часу.

Квантова природа світла ще раз переконливо підтвердилася в 1923 р. в експериментах, поставлених американським фізиком Артуром Комптоном, який досліджував розсіяння короткохвильового випромінювання при проходженні крізь тверді тіла. Пізніше таке розсіяння на вільних або квазівільних електронах назвали *комптонівським розсіянням*.

З погляду хвильової теорії світла інтенсивність розсіяння залежить від кута розсіяння, а частота розсіяного світла збігається з частотою падаючого. Однак у своїх дослідах А. Комптон показав, що світло поводить себе так, ніби відбуваються індивідуальні акти розсіяння фотона на електроні. При цьому виконуються закони збереження енергії та імпульсу. Імпульс фотона

$$p = \hbar k. \quad (\text{В.3})$$

Тут  $k$  — хвильовий вектор,  $k = \omega/c$ , де  $c$  — швидкість світла.

Із законів збереження легко дістати формулу для збільшення довжини хвилі падаючого світла:

$$\Delta\lambda = 2\lambda_0 \sin^2 \frac{\theta}{2}, \quad (\text{В.4})$$

де  $\lambda_0 = h/m_0c$  — комптонівська довжина розсіяння;  $\theta$  — кут розсіяння.

Отже, в оптиці виникла ситуація, за якої певні явища (інтерференція, дифракція) можна було описати лише на основі



хвильової теорії, а інші — тільки в термінах частинок-корпускул. Її названо *корпускулярно-хвильовим дуалізмом* і розв'язано лише в межах квантово-механічної теорії.

Ще одним поштовхом до теоретичних пошуків стала проблема, яка виникла під час дослідження теплоємності твердих тіл. Згідно з уже згадуваним законом класичної статистичної фізики про рівномірність розподілу енергії за ступенями вільності атомна теплоємність твердих тіл має визначатися лише числом ступенів вільності атома (закон Дюлонга й Пті). Однак виявилось, що при низьких температурах вона менша від очікуваної. Крім того, було незрозуміло, яку роль відіграють внутрішні ступені вільності атома, існування яких не викликало жодних сумнівів. У 1907 р. А. Ейнштейн припустив, що енергія малих теплових коливань атомів також квантується. Це припущення дало правильний орієнтир для пояснення поведінки теплоємності твердих тіл.

Усі згадані факти, незважаючи на свою революційність, мали все-таки характер певних доповнень до цілісної класичної картини. Були численні намагання їх пояснити, знову ж таки на основі класичних уявлень. Справжній крах класичного підходу до опису мікрооб'єктів стався тільки при спробі описати будову атома й пояснити атомні спектри.

Напередодні ХХ ст. існування атомів і молекул, що довгий час розглядалось як зручна робоча гіпотеза, не викликало жодних сумнівів і усвідомлювалось як об'єктивна реальність. Першим проявом властивостей атомних ядер стало явище радіоактивності, відкрите в 1896 р. Воно дало вченим потужний метод дослідження структури атома. На основі докладного вивчення розсіяння  $\alpha$ -частинок на атомах англійський фізик Ернест Резерфорд дістав інформацію про структуру атома й запропонував свою модель атома (1911).

Модель атома Резерфорда містить центральне ядро малих розмірів ( $10^{-13}$ ... $10^{-12}$  см), навколо якого рухається  $Z$  електронів. У цілому атом електронейтральний, оскільки позитивний заряд ядра компенсується сукупним негативним зарядом електронів. Електрони та ядро зв'язані кулонівськими силами взаємодії. З досліджень  $\alpha$ -розсіяння випливало, що практично вся маса атома зосереджена в ядрі.

Однак уже відразу виявилися суперечності, до яких призводить запропонована модель атома. З класичної електродинаміки відомо, що заряджена частинка, яка рухається з прискоренням, має випромінювати й, отже, втрачати свою кінетичну енергію. Тому

електрон, який рухається по замкненій орбіті навколо ядра, неминуче має впасти на ядро. При цьому легко оцінити час життя такої системи. Він становить порядку  $10^{-8}$  с. Водночас стійкість атомів не викликала жодних сумнівів. Інший результат, який впливав із моделі Резерфорда, полягав у тому, що атом має випромінювати з неперервним спектром частот, проте експерименти свідчили про зовсім протилежне — спектри випромінювання атомів були лінійчастими.

Завдяки вдосконаленню методики дослідження спектрів випромінювання й поглинання світла було встановлено існування вузьких спектральних ліній. Показано, що спектри поглинання й випромінювання для атомів одного сорту однакові, тому атом можна ідентифікувати за спектром. Ще в 1885 р. Йоганн Якоб Бальмер, учитель середньої школи з Базеля, на основі кількох відомих спостережуваних частот випромінювання для атомів водню запропонував просту емпіричну формулу, за якою можна визначити всі частоти так званої серії Бальмера:

$$\nu_{nm} = R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad (\text{B.5})$$

де  $R$  — деяка характеристична стала (стала Рідберга);  $n$  і  $m$  — додатні цілі числа ( $m > n$ ).

Згодом було показано, що й для складніших атомів можна поставити у відповідність сукупність певних величин, або спектральних термів, таких, що всі спостережувані частоти виражатимуться через різницю між відповідними двома термами (комбінаційне правило Рідберга—Рітца, 1905). При цьому було встановлено певні правила відбору для таких термів.

Спроба узгодити старі класичні уявлення з новими експериментальними даними привела датського фізика Нільса Бора в 1913 р. до постулату про квантованість енергії електрона в атомі. Це був іще один суттєвий крок після гіпотези про кванти світла на шляху до становлення квантової фізики.

Основні припущення Бора такі:

- у моделі атома Резерфорда можливі лише певні траєкторії електрона, саме ті, для яких виконуються правила квантування;
- перебуваючи на цих траєкторіях, електрон не випромінює;
- частота випромінюваного атомом світла визначається не механічною частотою колового руху електрона, а умовою Планка

$$E_n - E_m = h\nu_{nm}. \quad (\text{B.6})$$

Проілюструємо для прикладу, як, виходячи з припущень Бора, можна вивести вираз для сталої Рідберга  $R$  [див. формулу (В.5)]. Класичний розгляд задачі про атом водню (один протон і один електрон) приводить до задачі Кеплера з кулонівською взаємодією. Її розв'язком є функції, що мають форму еліптичних траєкторій. Кожній замкненій траєкторії відповідає певна частота руху електрона

$$\nu_e = \frac{1}{\pi e^2} \left( \frac{2|E|^3}{m} \right)^{1/2}, \quad (\text{В.7})$$

яка залежить від енергії  $E$  електрона, його маси  $m$  і заряду  $e$ . Коли виходити з експериментально відомого на той час факту, що для великих довжин хвиль добре працює класичний опис, то має бути певний зв'язок між  $\nu_e$  та  $\nu_{nm}$  [формула (В.5)] при великих  $n$  [ $(m - n)/n \leq 1$ ]. У цих межах формулу (В.5) можна записати так:

$$\nu_{nm} \approx 2 \frac{R}{n^3} = 2 \left( \frac{E_n^3}{R h^3} \right)^{1/2}. \quad (\text{В.8})$$

Порівнявши вирази (В.6) і (В.7), для сталої Рідберга дістанемо

$$R = 2\pi^2 e^4 m / h^3. \quad (\text{В.9})$$

Результат обчислень за формулою (В.9) та експериментально добуте значення сталої  $R$  збіглися з точністю до кількох сотих відсотка.

Продовживши міркувати так само, можна прийти до правила квантування Бора, яке в найпростішій формі має вигляд [див. формулу (В.7)]

$$\int \frac{dE}{\nu_e} = hn, \quad n = 1; 2; \dots \quad (\text{В.10})$$

Або, використавши класичні рівняння руху в гамільтоновій формі, від (В.9) можна прийти до запису

$$\int_{H=E} p dq = hn, \quad n = 1; 2; \dots, \quad (\text{В.11})$$

відомого як правило квантування Бора—Зоммерфельда. Інтегрування в (В.11) здійснюється вздовж замкненої траєкторії у фазовому просторі.

Запропонований Н. Бором спосіб опису атома було покладено в основу теорії, яку згодом назвали *старою квантовою механікою*. По суті це була сукупність певних рецептів обробки результатів

класичного розгляду. Протягом наступного десятиріччя такий підхід успішно розвивався. Були запропоновані узагальнення на випадок складніших атомів, систем типу молекул, вводилися в розгляд релятивістські поправки тощо. Поряд із цим низку ефектів не можна було описати з позицій теорії Бора. Зокрема, було показано, що постулати Бора можна використовувати лише для систем із замкненими траєкторіями руху, виникли проблеми при введенні в розгляд власного моменту руху електрона (спіну). Крім того, залишилося відкритим питання про стійкість атома, яка в теорії Бора просто постулювалася.

Наступний крок було зроблено в 1924 р. французьким фізиком Луї де Бройлем у його дисертації. Розвиваючи аналогії подвійно-хвильового та корпускулярного описів електромагнітних явищ, він поставив у відповідність кожній частинці хвилю. Частота й хвильовий вектор відповідної хвилі пов'язані з енергією та імпульсом частинки через уже відомі нам співвідношення

$$\hbar\omega = E; \quad \hbar\mathbf{k} = \mathbf{p}, \quad (\text{B.12})$$

звідки довжина хвилі де Бройля

$$\lambda = \frac{h}{p}. \quad (\text{B.13})$$

Через три роки американські фізики Клінтон Девіссон і Лестер Джермер уперше спостерігали дифракцію при розсіянні електронів на кристалі. Тим самим було завершено картину дуалістичної будови матерії.

Л. де Бройлю належить також ідея хвильової моделі атома, згідно з якою електрон розглядається як певна колова стояча хвиля. З усіх можливих класичних траєкторій реалізуються лише ті, на яких укладається ціле число довжин хвиль. Було показано, що радіуси борівських орбіт точно задовольняють такий критерій. Слід також зазначити, що хвильова модель не мала деяких недоліків підходу Бора. Квантування в ній виникало як результат закону стоячих хвиль, а стійкість атома впливала з того, що замкнена стояча хвиля не може випромінювати. Однак і хвильова модель атома мала перехідне значення. Розгляд реальних атомів на її основі неминуче призводив до надзвичайно складної математичної задачі. Її розв'язанням для атома водню займався, зокрема, й австрійський фізик Ервін Шредінгер.

Надзвичайно плідними для квантової механіки стали 1925—1926 рр., коли було закладено математичні основи так званої

*нової квантової механіки*. Саме тоді практично водночас було запропоновано два підходи до квантової фізики: у формі хвильової механіки в працях Е. Шредінгера та в матричній формі в працях В. Гайзенберга, М. Борна, Е. Йордана. І вже через кілька років завдяки зусиллям багатьох фізиків квантова механіка набула практично сучасного вигляду. Серед інших досягнень у цей період слід виділити праці М. Борна, який запропонував імовірнісну інтерпретацію та опис квантово-механічної процедури вимірювання, й П. Дірака, котрий надав теорії математично завершеного формулювання.

У 50-х роках американський фізик Річард Фейнман запропонував іще одне формулювання квантової механіки на основі функціональних інтегралів по траєкторіях. Фейнманове формулювання має низку технічних (практичних) переваг над класичними теоріями Шредінгера й Гайзенберга. Це дало змогу по-новому осмислити загальновідомі факти квантової теорії, а в деяких практичних задачах і дістати важливі результати.

## ФУНДАМЕНТАЛЬНІ ПРИНЦИПИ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ

У вступі описано корпускулярно-хвильову природу мікрочастинки. Постулат де Бройля, який стану вільної частинки ставить у відповідність монохроматичну хвилю, був логічною сполучною ланкою в довгому ланцюзі теоретичних побудов нової квантової теорії. Цей постулат стосується лише вільної частинки. Для опису складніших фізичних систем він потребує узагальнення.

Зауважимо, що квантова механіка, до викладу якої ми переходимо, будується на системі певних постулатів. Вивести та обґрунтувати ці постулати на основі понять класичної фізики неможливо.

Механіка взагалі й квантова зокрема базується на двох основних постулатах: один визначає стан об'єкта, а інший — його динаміку.

## ОПИС СТАНУ

Сформулюємо постулат квантової механіки про означення стану. На основі гіпотези де Бройля, узагальнивши її, приймемо такий постулат.

**ПОСТУЛАТ 1.** Стан будь-якої квантової фізичної системи повністю визначається хвильовою функцією  $\psi(x, t)$ , яка залежить від динамічних змінних  $x$  і часу  $t$ . Кількість динамічних змінних дорівнює числу ступенів вільності.

Під фізичною системою розумітимемо об'єкт спостереження. Це може бути одна частинка, наприклад електрон, чи сукупність частинок, таких як атом, що складається з ядра й електронів, або сукупність багатьох ядер та електронів тощо.

Означення стану в квантовій механіці вражає своєю незвичністю. Адже хвильова функція в кожний момент часу визначена на всій множині можливих значень незалежних змінних. Отже, стан квантової частинки задається водночас у всьому просторі незалежних динамічних змінних. У процесі побудови квантової механіки фундаментальне поняття стану (об'єкта спостереження) деталізувалося й узагальнювалося.

Для порівняння сформулюємо звичне для нас означення стану в класичній механіці: стан частинки з трьома ступенями вільності описується сукупністю імпульсів і координат цієї частинки як функцій часу  $t$ , а саме:

$$A = \{x(t), y(t), z(t); p_x(t), p_y(t), p_z(t)\}. \quad (1.1)$$

Кількість динамічних змінних тут удвоє перевищує число ступенів вільності конфігураційного простору. Стан такої частинки зручно зображати точкою в шестивимірному фазовому просторі. Це можна наочно продемонструвати на прикладі одновимірного руху частинки. В цьому разі класичний фазовий простір буде двовимірним.

Для певного фіксованого часу  $t_0$  стан частинки задається точкою  $A$  з координатами  $(x_0, p_x^0)$  (рис. 1,  $a$ ). У будь-який інший момент часу  $t$

стан частинки задається точкою  $\{x(t), p_x(t)\}$ , яка лежить на кривій — динамічній траєкторії.

Як у класичній, так і в квантовій теорії час відіграє роль незалежного параметра.

В одновимірному просторі стан квантової частинки згідно з уведеним постулатом задається функцією  $\psi(x, t)$ . Для фіксованого моменту часу  $t_0$  функцію  $\psi(x, t_0)$  можна схематично зобразити у вигляді графіка. З часом форма кривої  $\psi(x, t)$  змінюється, й у момент  $t_0 + \Delta t$  маємо нову криву (рис. 1, б).

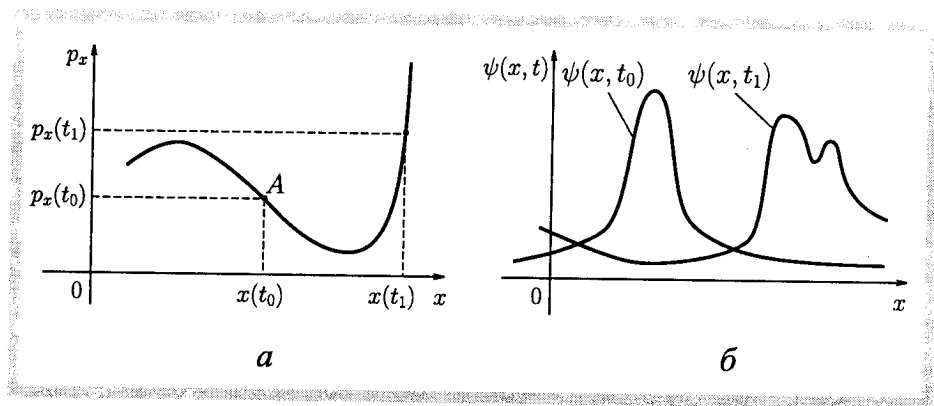


Рис. 1

Зміна стану частинки в її одновимірному русі характеризується зміною з часом форми кривої  $\psi(x, t)$ .

У тривимірному просторі матимемо гіперповерхню  $\psi(x, y, z, t)$ , значення якої задане в кожній точці простору  $(x, y, z)$  для кожного моменту часу  $t$ .

Отже, квантово-механічне означення стану пов'язане водночас з усіма точками простору координат. На відміну від класичного опису, де стан задається точкою в просторі координат та імпульсів, квантовий опис задається на всій множині координат. Якщо це так, то відразу постає цілком природне запитання: в якій точці простору локалізована частинка в певний фіксований момент часу? В разі опису стану квантової частинки хвильовою функцією її положення вже не можна пов'язати з конкретною точкою простору. Щоб уникнути цієї логічної труднощі в розумінні змісту хвильової функції і визначенні поняття стану на самому початку історії квантової механіки, Е. Шредингер висунув гіпотезу про те, що мікрочастинка не має скінчених розмірів, а є розмитим



у просторі фізичним об'єктом. Однак дуже швидко довелося відмовитися від такої гіпотези, оскільки вона суперечила багатьом фізичним фактам.

Зазначимо, що історично термін «хвильова функція» вживався до опису стану мікрочастинок. Разом із тим у постулаті цей термін трактується глобальніше й ширше.

Залежно від фізичної природи квантової системи функція  $\psi(x, t)$  може не мати нічого спільного з хвильовими функціями в класичному розумінні. Як динамічні змінні, від котрих залежить ця функція, можуть виступати не лише просторові координати, а й певні набори інших динамічних величин. Наприклад, замість множини координат можна розглядати хвильову функцію  $\varphi(p_x, p_y, p_z, t)$ , задану на множині імпульсів.

Так що один і той самий стан можна задати на множинах  $(p_x, p_y, p_z)$  і  $(x, y, z)$  функціями  $\varphi(p_x, p_y, p_z, t)$  і  $\psi(x, y, z, t)$  відповідно. Дістанемо той самий стан у двох різних зображеннях. Між функціями  $\varphi(p_x, p_y, p_z, t)$  і  $\psi(x, y, z, t)$  має бути однозначна відповідність, яку встановлено нижче. Щоб у загальних рисах пояснити цю відповідність, обмежимося випадком вільної частинки в одновимірному просторі.

За означенням, вільна частинка має певний імпульс, скажімо  $p_x^0$  (рис. 2). На частинку не діє жодна сила — вона вільна. Отже, інших

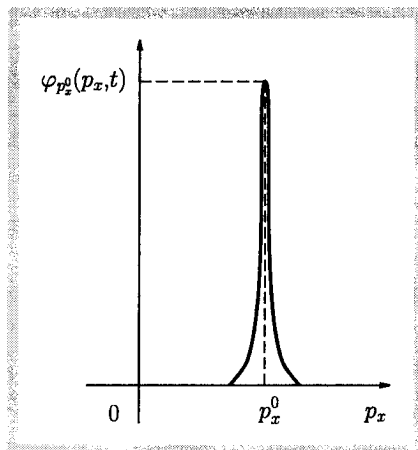


Рис. 2

значень імпульсів у цієї частинки не може бути. Позначимо її хвильову функцію як  $\varphi_{p_x^0}(p_x, t)$ . Індекс  $p_x^0$  означає, що імпульс частинки фіксований. Областю визначення, на якій задається стан, є множина  $p_x$ . Функ-

ція  $\varphi_{p_x^0}(p_x, t)$  може бути ненульовою лише в точці  $p_x = p_x^0$ , оскільки інші значення імпульсу частинці недоступні. Тому форма функції така: нуль скрізь, за винятком точки  $p_x = p_x^0$ , де  $\varphi_{p_x^0}(p_x, t)$  дорівнює константі  $C$ , яка не залежить від часу. Такі функції дуже поширені в математичній фізиці. Якщо імпульси  $p_x$  утворюють дискретну множину, то можна покласти

$$\varphi_{p_x^0}(p_x, t) = C \delta_{p_x, p_x^0}, \quad (1.2)$$

де  $\delta_{p_x, p_x^0}$  — символ Кронекера.

Константа  $C$  не залежить від  $p_x^0$ , бо вільна частинка може мати певний довільний імпульс.

Аналогічно в тривимірному імпульсному просторі  $\mathbf{p}$  хвильова функція  $\varphi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{p}, t)$  вільної частинки з імпульсом  $\mathbf{p}_0$  буде нульовою в усьому просторі  $\mathbf{p}$ , за винятком точки  $\mathbf{p}_0$ , де вона дорівнює константі. Тут відповідно

$$\varphi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{p}, t) = C \delta_{p_x, p_x^0} \delta_{p_y, p_y^0} \delta_{p_z, p_z^0}. \quad (1.3)$$

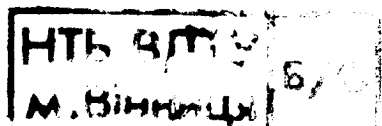
Який же вигляд має хвильова функція  $\varphi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}, t)$  цієї частинки в декартовому просторі координат? Саме її постулював Л. де Бройль, про що йшлося у вступі. Цією функцією є монохроматична хвиля

$$\psi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}, t) = C \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (\mathbf{p}_0 \mathbf{r} - E t) \right\}. \quad (1.4)$$

Тут згідно з гіпотезою де Бройля  $\mathbf{p}_0 = \hbar \mathbf{k}_0$ ;  $E_0 = p_0^2 / (2m) = \hbar \omega_0$ ;  $C$  — певна константа, яку визначено нижче. Хвильовий вектор  $\mathbf{k}_0$  описує напрям поширення хвилі й із довжиною хвилі  $\lambda_0$  пов'язаний співвідношенням  $k_0 = 2\pi / \lambda_0$ .

Що ж, власне, мають описувати ці дві різні форми хвильової функції вільної частинки? Перша з них серед усіх можливих імпульсів частинки виділяє лише імпульс  $\mathbf{p}_0$ . Друга означає, що всі координати частинки однаково можливі, бо у функції (1.4) жодна точка простору особливо не виділена. Як перше, так і друге означення притаманні вільній частинці.

Хвиля де Бройля виду (1.4) є комплексною функцією, тому вона безпосередньо не може мати фізичного змісту. Однак із хвильової функції можна скласти математичні вирази, що будуть дійсними величинами, яким можна дати фізичне трактування. Навколо цього питання розгорнулися широкі дискусії ще на початку створення квантової механіки. Були запропоновані різноманітні трактування змісту хвильової функції. Згодом з'ясувалося, що правильною є інтерпретація, котра належала М. Борну, в якій фізичний зміст хвильової функції пов'язується з квадратом її модуля. Цей принцип у квантовій механіці приймається як постулат.



**ПОСТУЛАТ 1 (продовження).** Квадрат модуля хвильової функції  $|\psi(x, t)|^2$  описує щільність імовірності розподілу значень динамічних змінних  $x$  для довільного моменту часу  $t$  у стані  $\psi(x, t)$ .

У випадку вільної частинки квадрати модулів її хвильових функцій

$$|\varphi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{p}, t)|^2 = |C'|^2 \delta_{p_x, p_x^0} \delta_{p_y, p_y^0} \delta_{p_z, p_z^0} \quad (1.5)$$

та

$$|\psi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}, t)|^2 = |C|^2 \quad (1.6)$$

є дійсними величинами. Формула (1.5), як і (1.3), означає, що частинка має сталий імпульс  $\mathbf{p}_0$  і що інші значення імпульсів неможливі. Формула ж (1.6) свідчить про те, що довільна точка  $\mathbf{r}$  декартового простору є однаково доступною для частинки, бо  $|C|^2$  не залежить від координати  $\mathbf{r}$ . Згідно з цим постулатом імовірність того, що вільна частинка має імпульс  $\mathbf{p}_0$ , є такою:

$$|\varphi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{p}, t)|^2 = |C'|^2 \delta_{\mathbf{p}, \mathbf{p}_0}. \quad (1.7)$$

Аналогічно

$$|\psi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} = |C|^2 d\mathbf{r} \quad (1.8)$$

— імовірність того, що в стані з імпульсом  $\mathbf{p}_0$  частинка перебуває в елементарному об'ємі  $d\mathbf{r} = dx dy dz$  біля точки простору з координатою  $\mathbf{r}$ . Як бачимо, ця ймовірність не залежить від  $\mathbf{r}$ .

Імовірність достовірної події, за означенням, дорівнює одиниці. Тому для дискретної множини значень аргументу ймовірність достовірної події в стані  $\psi$  є сумою ймовірностей:

$$\sum_i |\psi(x_i, t)|^2 = 1. \quad (1.9)$$

Для неперервної множини змінних імовірність достовірної події є інтегралом за всіма значеннями неперервного аргументу:

$$\int |\psi(x, t)|^2 dx = 1. \quad (1.10)$$

Рівності (1.9), (1.10) ще називають *умовами нормування функції*. Вони стверджують також повноту функції  $\psi(x, t)$  в її здатності описати фізичний стан.

Умови нормування (1.9) і (1.10) накладають певні математичні обмеження на хвильові функції. Функції, що задовольняють умову (1.10), належать до  $L_2(\mathbf{R}^3)$  — простору функцій з інтегровним квадратом модуля.

Є два рівноцінних способи визначення множини декартових координат, на якій задаються хвильові функції. Розглянемо ці способи докладніше.

При першому способі вважають, що множина координат, на якій задаються хвильові функції, лежить усередині певного об'єму  $V$  (найчастіше це куб із довжиною ребра  $L$ ). Що ж до безмежного простору координат, то він утворюється зі складених один до одного кубів об'ємом  $V$  кожний. Усі властивості об'єкта повторюються через  $L$ . Хвильові функції також періодичні з періодом  $L$  по кожній декартовій осі координат. У цьому разі кажуть, що функцію  $\psi(x, y, z, t)$  задано в об'ємі періодичності:

$$\psi(x, y, z, t) = \psi(x + nL, y + mL, z + sL, t), \quad (1.11)$$

де  $n, m, s$  — довільні цілі числа.

При другому способі вважають, що множина координат, на якій задається функція  $\psi(x, y, z, t)$ , заповнює безмежний конфігураційний простір.

Розглянемо, зокрема, як нормуються хвилі де Бройля при першому й другому способах. Нехай координати вільної частинки  $(x, y, z)$  змінюються всередині куба з ребром  $L$  і на функцію накладаються умови періодичності. (Пригадаємо, що  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ .) Наприклад, хвильова функція періодична по осі  $Ox$ :

$$\psi_{\mathbf{k}}(x, y, z, t) = \psi_{\mathbf{k}}(x + L, y, z, t), \quad (1.12)$$

або

$$C \exp\{i(k_x x + k_y y + k_z z)\} = C \exp\{i(k_x x + k_x L + k_y y + k_z z)\}.$$

Остання рівність справедлива, коли  $\exp(ik_x L) = 1$ , звідки випливає, що компонента хвильового вектора задовольняє умову  $k_x = 2\pi n_x / L$ , де  $n_x$  — довільне ціле число. Аналогічні міркування стосовно двох інших компонент хвильового вектора ведуть до таких значень:

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x; \quad k_y = \frac{2\pi}{L} n_y; \quad k_z = \frac{2\pi}{L} n_z, \quad (1.13)$$

де  $n_x, n_y, n_z$  — цілі числа.

Отже, якщо хвиля де Бройля задана в об'ємі періодичності, то значення імпульсу частинки  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$  дискретні. Інтеграл нормування в цьому разі має вигляд

$$\int |\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} = \int_0^L \int_0^L \int_0^L dx dy dz |C|^2 = |C|^2 V = 1, \quad (1.14)$$

звідки константа нормування  $C = V^{-1/2}$ .

Таким чином, хвильова функція вільної частинки, нормована на об'єм періодичності, задається формулою

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = V^{-1/2} \exp\{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)\}. \quad (1.15)$$

Тут хвильовий вектор частинки

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} \mathbf{n}, \quad (1.16)$$

де  $\mathbf{n} = n_x \mathbf{i} + n_y \mathbf{j} + n_z \mathbf{k}$ ,  $\mathbf{i}$ ,  $\mathbf{j}$ ,  $\mathbf{k}$  — орти декартової системи координат.

Безпосереднім інтегруванням легко переконатися, що справедлива властивість

$$\int \psi_{\mathbf{k}_1}^*(\mathbf{r}, t) \psi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \delta_{\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2} = \begin{cases} 1, & \text{якщо } \mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2; \\ 0, & \text{якщо } \mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}_2. \end{cases} \quad (1.17)$$

Ця властивість означає, що функція  $\psi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}, t)$ , яка описує вільну частинку з імпульсом  $\mathbf{p}_1 = \hbar\mathbf{k}_1$ , ортогональна до функції  $\psi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}, t)$ , котра описує стан вільної частинки з імпульсом  $\mathbf{p}_2 = \hbar\mathbf{k}_2$ , якщо  $\mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}_2$ .

При другому способі координати частинки набувають значень у нескінченному об'ємі. Тоді в плоскій хвилі  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)$  на хвильові вектори не накладається жодних умов і компоненти  $k_x$ ,  $k_y$ ,  $k_z$  будуть неперервні. Інтеграл нормування не існує. Але має місце ортонормування такого типу:

$$\begin{aligned} \int \psi_{\mathbf{k}_1}^*(\mathbf{r}_1, t) \psi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_2, t) d\mathbf{r} &= |C|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \exp\{i(k_{2x} - k_{1x})x\} dx \times \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} \exp\{i(k_{2y} - k_{1y})y\} dy \int_{-\infty}^{\infty} \exp\{i(k_{2z} - k_{1z})z\} dz = \\ &= |C|^2 (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2), \end{aligned} \quad (1.18)$$

де  $\delta(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)$  — тривимірна  $\delta$ -функція Дірака,

$$\delta(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) = \delta(k_{1x} - k_{2x})\delta(k_{1y} - k_{2y})\delta(k_{1z} - k_{2z}).$$

Вважатимемо, що інтеграл у формулі (1.18) точно дорівнює  $\delta$ -функції, а це означає, що треба взяти таку сталу нормування:  $C = 1/(2\pi)^{3/2}$ .

Отже, якщо координати частинки пробігають об'єм періодичності, то множина імпульсів частинки дискретна, а стала нормування дорівнює  $1/\sqrt{V}$ . Коли ж координати частинки пробігають весь тривимірний конфігураційний простір, то імпульси частинки утворюють неперервну множину, і стала нормування дорівнює  $1/(2\pi)^{3/2}$ .

Таким чином, сформульовано один із головних принципів квантової механіки. З'ясовано, що хвильова функція, описуючи стан, сама не має фізичного сенсу. Фізичний сенс має квадрат модуля хвильової функції  $|\psi|^2$ . Отже, замість детермінізму класичної механіки в квантовій механіці дістаємо відразу ймовірнісне трактування подій. Нижче наочно показано, що саме таке трактування дає точніший опис природи елементарних частинок.

Ймовірнісний підхід до опису фізичних властивостей систем, які складаються з багатьох частинок, використовують і в статистичній фізиці. Проте є специфічна відмінність ймовірнісного підходу квантової механіки від статистичної механіки багатьох частинок. У квантовій механіці ймовірнісне трактування має фундаментальний характер, а в статистичній механіці ймовірнісні концепції вводяться як засіб спрощення розв'язання задачі багатьох частинок.

## 2

### ПРИНЦИП СУПЕРПОЗИЦІЇ

Розглянемо добре відомий експеримент із дифракцією електронів. Суть експерименту така. Якщо на дифракційну щілину спрямувати потік електронів, які мають однакові за модулем і напрямом (уздовж осі  $Oz$ ) імпульси, то на світлочутливому екрані виникає дифракційна картина.

Цей експеримент можна поставити й дещо інакше: потік електронів взяти такий слабкий, що крізь щілину пролітатиме практично по одному електрону. Кожний електрон, пройшовши крізь щілину, засвітиться

окремою точкою на екрані. Якщо час експозиції в цьому експерименті вибрати досить великим, то в результаті на екрані буде така сама дифракційна картина, як і в першому досліді.

Які ж висновки можна зробити з цих експериментів? По-перше, ці досліді є ще одним підтвердженням хвильової природи окремого електрона. По-друге, зрозуміло, що взаємодія між електронами в пучку не впливає на формування дифракційної картини. І, нарешті, вигляд дифракційної картини повністю визначається імпульсом електронів і розмірами щілини.

Інтерпретація дифракційного досліду веде нас до виявлення дуже важливої властивості хвильової функції електрона. Для цього згадаємо, як пояснюється в оптиці явище дифракції світла на щілині (рис. 3). Якщо на щілину падає пучок світла від віддаленого джерела, то на екрані виникає дифракційна картина, цілком подібна до дифракційної картини, спричиненої електронами. Пояснення дифракційного ефекту базується на *п р и н ц и п і Г ю й г е н с а*, за яким *кожна точка щілини в площині непрозорого екрана (рис. 3, а) є джерелом вторинних електромагнітних хвиль*. Таких точок безліч і розміщені вони як завгодно близько одна до одної.

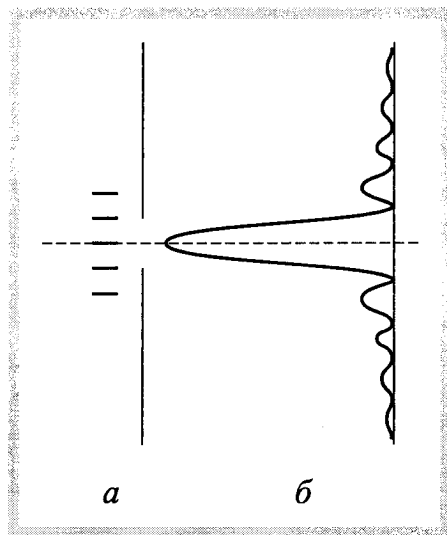


Рис. 3

Електромагнітні хвилі кожного вторинного джерела відрізняються амплітудою та фазами. Та чи інша ступінь засвічування ділянок на

екрані (рис. 3, б) пропорційна інтенсивності сукупного випромінювання вторинних джерел.

Інтенсивність випромінювання, своєю чергою, пропорційна квадрату амплітуди електромагнітної хвилі. З електродинаміки відомо, що сумарне випромінювання від двох чи більше джерел у деякій точці простору є лінійною суперпозицією електромагнітних хвиль кожного джерела, оскільки рівняння електродинаміки лінійне. Інтенсивність сумарної електромагнітної хвилі в площині світлочутливого екрана описується формулою  $I = \frac{\sin^2 \kappa x}{(\kappa x)^2}$ , де  $\kappa$  — деяка константа, що залежить від довжин хвиль, розмірів щілини та відстані від щілини до екрана.

Перенесемо наведені вище пояснення дифракційної картини в досліді з електромагнітними хвилями на експерименти з електронними хвилями. Це означає, що хвильову функцію електрона праворуч від щілини слід подати як суперпозицію плоских хвиль де Бройля:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{p}} C_{\mathbf{p}} \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t), \quad (2.1)$$

де  $\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t)$  — хвильова функція електрона з імпульсом  $\mathbf{p}$ .

Аби з'ясувати зміст коефіцієнтів  $C_{\mathbf{p}}$ , розглянемо ймовірність достовірної події

$$\int |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} = 1,$$

яка означає, що електрон обов'язково перебуває в об'ємі  $V$ . Підставивши замість  $\psi(\mathbf{r}, t)$  праву частину рівності (2.1) і скориставшись умовами ортонормування (1.17), знаходимо

$$\int |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} = \sum_{\mathbf{p}} |C_{\mathbf{p}}|^2 = 1. \quad (2.2)$$

Звідси видно: оскільки  $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r}$  є ймовірністю перебування електрона в елементі об'єму  $d\mathbf{r}$  біля точки  $\mathbf{r}$ , то  $|C_{\mathbf{p}}|^2$  є ймовірністю того, що електрон має імпульс  $\mathbf{p}$ .

Формально рівність (2.1) є розвиненням функцій  $\psi(\mathbf{r}, t)$  у ряд Фур'є. Справді, пригадавши, що імпульс  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} = (n_x \mathbf{i} + n_y \mathbf{j} + n_z \mathbf{k})(2\pi \hbar / L)$ , матимемо:

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_{n_x n_y n_z} C_{n_x n_y n_z} \exp(-i\omega t) \exp \left\{ i(n_x x + n_y y + n_z z) \frac{2\pi \hbar}{L} \right\} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_{n_x n_y n_z} C_{n_x n_y n_z}(t) \exp \left( i \mathbf{n} \mathbf{r} \frac{2\pi \hbar}{L} \right), \end{aligned}$$



де  $\mathbf{n} = (n_x \mathbf{i} + n_y \mathbf{j} + n_z \mathbf{k})$ , а

$$C_{n_x n_y n_z}(t) = C_{n_x n_y n_z} \exp(-i\omega t).$$

Помножимо обидві частини рівності на хвильову функцію  $\psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r})$ , де імпульс  $\mathbf{p}' = \hbar \mathbf{k}' = \frac{2\pi\hbar}{L}(n'_x \mathbf{i} + n'_y \mathbf{j} + n'_z \mathbf{k})$ . Проінтегрувавши по координатах  $(x, y, z)$ , дістанемо

$$\begin{aligned} \int \psi(\mathbf{r}, t) \psi_{\mathbf{p}'}^*(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= \frac{1}{\sqrt{L^3}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(\mathbf{r}, t) \exp(-i\mathbf{k}'\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_{n_x n_y n_z} C_{n_x n_y n_z}(t) \times \\ &\times \iiint_{-\infty}^{\infty} \exp\{i(2\pi/L)[(n_x - n'_x)x + (n_y - n'_y)y + (n_z - n'_z)z]\} dx dy dz = \\ &= \sum_{n_x n_y n_z} C_{n_x n_y n_z}(t) \delta(n_x - n'_x) \delta(n_y - n'_y) \delta(n_z - n'_z) = C_{n'_x n'_y n'_z}(t) \equiv C_{\mathbf{p}'}(t). \end{aligned}$$

Отже, коефіцієнти

$$C_{\mathbf{p}}(t) = \int_V \psi(\mathbf{r}, t) \psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.3)$$

Наведені розрахунки справедливі не тільки для випадку хвильової функції електрона в дифракційному досліді, а й для загального. Відомо, що система гармонічних функцій  $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$  є повною й ортогональною системою в просторі  $L_2(\mathbf{R}^3)$ . Тому розклад

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{p}} C_{\mathbf{p}}(t) \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

справедливий для довільної хвильової функції. Коефіцієнти розкладу

$$C_{\mathbf{p}}(t) = \int_V \psi(\mathbf{r}, t) \psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.5)$$

Так само, як  $\psi(\mathbf{r}, t)$  описує стан частинки на неперервній множині декартових координат  $(x, y, z)$ , функція  $C_{\mathbf{p}}(t)$  описує цей самий стан на дискретній множині імпульсів  $\mathbf{p}$ .

Що ж, власне, впливає з формул (2.1) і (2.5)? Вони уточнюють постулат квантової механіки про хвильову функцію. Ці співвідношення виражають так званий *принцип суперпозиції*, сформульований нижче.

Якщо частинка може перебувати в станах, що описуються хвильовими функціями  $\psi_1(\mathbf{r}, t)$  або  $\psi_2(\mathbf{r}, t)$ , то вона може перебувати в стані, котрий описується функцією

$$\psi(\mathbf{r}, t) = C_1\psi_1(\mathbf{r}, t) + C_2\psi_2(\mathbf{r}, t), \quad (2.6)$$

яка є лінійною комбінацією функцій  $\psi_1(\mathbf{r}, t)$  і  $\psi_2(\mathbf{r}, t)$ . Тут  $|C_1|^2$  — імовірність того, що стан  $\psi(\mathbf{r}, t)$  збігається зі станом  $\psi_1(\mathbf{r}, t)$ , а  $|C_2|^2$  — імовірність того, що стан  $\psi(\mathbf{r}, t)$  збігається зі станом  $\psi_2(\mathbf{r}, t)$ .

За принципом Гюйгенса, формула (2.1) означає, що після проходження крізь отвори ґратки електрон може потрапити в довільну точку екрана. Проте серед коефіцієнтів  $C_p$  найбільшими є ті  $C_{p_0}$ , які характеризують електрон, що потрапить на екрані в область нульового, головного максимуму. Далі за модулем ітимуть ...  $C_{p_1}$  ... — коефіцієнти, що характеризують електрон із можливими значеннями імпульсів у певному інтервалі  $\Delta p_1$  біля  $p_1$ , який потрапляє в область першого максимуму; наступними за модулем у (2.1) є коефіцієнти ...  $C_{p_2}$  ..., що характеризують електрон, який потрапляє на екрані в область другого максимуму, й т.д.

Якби ми з дуже грубим наближенням вважали, що дифракційна картина на екрані обмежується лише центральним і першим максимумами, то хвильову функцію ми писали б у такому вигляді:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = C_{p_0}\psi_{p_0}(\mathbf{r}, t) + C_{p_1}\psi_{p_1}(\mathbf{r}, t),$$

де  $|C_{p_0}|^2$  — імовірність того, що електрон, пройшовши дифракційну ґратку, потрапить в область (точку) нульового максимуму, а  $|C_{p_1}|^2$  — імовірність того, що електрон після проходження ґратки потрапить в область (точку) першого максимуму.

У загальному ж випадку маємо хвильову функцію (2.1), в якій  $|C_{p_i}|^2$  — імовірності для електрона мати певний імпульс  $p_i$  і потрапляти в ту чи іншу точку екрана. Найбільшими є значення квадратів модулів  $|C_{p_0}|^2$ ,  $|C_{p_1}|^2$ ,  $|C_{p_2}|^2$  тих коефіцієнтів, імпульси  $p_0$ ,  $p_1$ ,  $p_2$ , ... яких напрямлені відповідно на нульовий, перший, другий ... максимуми дифракційної картини.

Хвильову функцію шукатимемо як розв'язок певного рівняння руху. Принцип суперпозиції стверджує, що коли  $\psi_1(\mathbf{r}, t)$  і  $\psi_2(\mathbf{r}, t)$  є розв'язками такого рівняння, то і їх лінійна комбінація також буде розв'язком цього самого рівняння. Отже, **рівняння для визначення хвильових функцій мають бути лінійними.**

З принципом суперпозиції пов'язана суттєва відмінність означення ймовірності стану в квантовій механіці та в статистичній фізиці. Як випливає з формули (2.6), величина  $|\psi(x)|^2$  є щільністю ймовірності розподілу змінної  $x$  у стані  $\psi(x)$ , а  $|C_1|^2$  є ймовірністю того, що стан  $\psi(x)$  збігається з  $\psi_1(x)$ . Це мало б означати, що розподіл за координатами є  $|\psi_1(x)|^2$ . Такі самі міркування стосуються  $|C_2|^2$  і  $|\psi_2(x)|^2$ . Тому в загальному випадку здавалося б, що  $|\psi(x)|^2$  має дорівнювати сумі ймовірностей розподілу за координатами:

$$|\psi(x)|^2 = |C_1|^2 |\psi_1(x)|^2 + |C_2|^2 |\psi_2(x)|^2.$$

Такий запис відповідав би міркуванням статистичної фізики, проте він несправедливий. За загальними правилами, квадрат модуля хвильової функції (2.6) записується так:

$$|\psi(x)|^2 = |C_1|^2 |\psi_1(x)|^2 + |C_2|^2 |\psi_2(x)|^2 + C_1^* C_2 \psi_1^*(x) \psi_2(x) + C_1 C_2^* \psi_1(x) \psi_2^*(x) = |C_1|^2 |\psi_1(x)|^2 + |C_2|^2 |\psi_2(x)|^2 + \text{Re} (C_1^* C_2 \psi_1^*(x) \psi_2(x)).$$

*Наявністю перехресного доданка, який змішує стани  $\psi_1(x)$  і  $\psi_2(x)$ , квантово-механічне означення щільності ймовірності й відрізняється від статистичного. Підсумувавши коротко, можна зробити висновок, що в квантовій механіці принцип суперпозиції стосується хвильових функцій, а в статистичній фізиці — щільностей ймовірностей.*

### 3

## ХВИЛЬОВИЙ ПАКЕТ

На прикладі хвильової функції вільної частинки проілюструємо наслідки постулату квантової механіки про опис стану. Спочатку зберемо разом інформацію про хвилі де Бройля, яку подано в попередньому параграфі. Це корисно зробити, оскільки моделлю вільної частинки часто користуватимемося в наближених розрахунках станів реальних фізичних об'єктів. Далі покажемо, що плоска монохроматична хвиля не відображає фізичного стану вільної частинки. Щоб побудувати таку функцію, слід скористатися принципом суперпозиції.

Отже, за постулатом де Бройля, вільній частинці, що має імпульс  $p$ , ставиться у відповідність плоска монохроматична хвиля. Є два рівноцінних варіанти запису плоскої хвилі: перший, коли множина імпульсів частинки дискретна, і другий, коли вона неперервна.

Розглянемо перший варіант запису:

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t) = V^{-1/2} \exp\left(\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r} - Et)\right) \quad (3.1a)$$

або

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = V^{-1/2} \exp(i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)). \quad (3.1б)$$

Координата частинки  $\mathbf{r}$  пробігає значення всередині об'єму періодичності  $V = L^3$ , що є кубом із довжиною ребра  $L$ . За умовою періодичності

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r} + \mathbf{m}L, t) = \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t),$$

де  $\mathbf{m} = m_x\mathbf{i} + m_y\mathbf{j} + m_z\mathbf{k}$ ;  $m_x, m_y, m_z$  — цілі числа.

Внаслідок цього  $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar = 2\pi\mathbf{n}/L$ , де  $\mathbf{n} = n_x\mathbf{i} + n_y\mathbf{j} + n_z\mathbf{k}$ ,  $n_i$  — цілі числа,  $i = x, y, z$ . Отже, імпульс частинки  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$  набуває дискретних значень.

У конкретних розрахунках часто буває потрібно, щоб імпульси були скінченною множиною. Заради цього вводимо об'єм періодичності.

Плоска монохроматична хвиля (3.1) нормується на об'єм періодичності  $V$ :

$$\int_V |\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} = \frac{1}{V} \int_V dx dy dz = 1. \quad (3.2)$$

Справджується умова ортогональності двох хвиль із різними імпульсами  $\mathbf{p}_1$  і  $\mathbf{p}_2$ :

$$\int_V \psi_{\mathbf{p}_1}^*(\mathbf{r}, t) \psi_{\mathbf{p}_2}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \frac{1}{V} \int_V \exp\left(\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1)\mathbf{r}\right) d\mathbf{r} = \delta_{\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1}. \quad (3.3)$$

Розглянемо другий варіант запису, якщо  $\mathbf{p}$  неперервні:

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp\left(\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r} - Et)\right). \quad (3.4)$$

Координата частинки  $\mathbf{r}$  набуває всіх можливих значень у нескінченному просторі. Інтеграл нормування не існує. В цьому разі умови ортонормованості можна записати в такому вигляді:

$$\int \psi_{\mathbf{p}_1}^*(\mathbf{r}, t) \psi_{\mathbf{p}_2}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \exp\left(\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)\mathbf{r}\right) d\mathbf{r} = \delta(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2),$$

де  $\delta(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)$  — дельта-функція Дірака.

Замість  $\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t)$  можемо брати також функцію

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \exp(i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)). \quad (3.5)$$

Умови нормування цієї функції такі:

$$\int \psi_{\mathbf{k}_1}^*(\mathbf{r}, t) \psi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp(i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2).$$

Слід ураховувати, що

$$\delta(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2) = \frac{1}{\hbar^3} \delta(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2).$$

Перехід від суми по дискретних значеннях  $\mathbf{k}$  до інтеграла по квазінеперервних векторах  $\mathbf{k}$  здійснюється через множник  $V/(2\pi)^3$ :

$$\sum_{k_x k_y k_z} (\dots) = V/(2\pi)^3 \int (\dots) d\mathbf{k}.$$

Подана вище низка формальних корисних співвідношень стосується властивостей плоскої монохроматичної хвилі.

Тепер зробимо певні суттєві уточнення. Виявляється, що *плоска монохроматична хвиля не може описати стан вільної частинки*. Згадаємо, що Л. де Бройль постулював такі кількісні співвідношення для вільної частинки:

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}, \quad E = \hbar\omega = \hbar^2 k^2 / 2m = p^2 / 2m.$$

Як бачимо, частота  $\omega$  є функцією хвильового вектора  $\mathbf{k}$ , тобто має місце дисперсія хвилі. Фазова швидкість хвилі дорівнює лише половині швидкості частинки:

$$v_{\phi} = \omega/k = \hbar k / 2m = p/2m = v/2. \quad (3.6)$$

Швидкість квантової частинки можна записати через частоту  $\omega$  і хвильове число  $\mathbf{k}$ :

$$v = \frac{d\omega}{dk} = \frac{\hbar k}{m}. \quad (3.7)$$

Водночас формула (3.7) є означенням групової швидкості  $v_{\text{гр}}$ , яка має зміст швидкості переміщення центра хвильового пакета. Хвильовий пакет являє собою лінійну суперпозицію плоских хвиль. Тому справжню хвильову функцію вільної частинки слід вибирати у формі хвильового

пакета з плоских хвиль де Бройля. Загальна форма хвильового пакета функцій (3.5) будується за таким правилом:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int A(\mathbf{k}) \exp(i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)) d\mathbf{k}. \quad (3.8)$$

Тут  $A(\mathbf{k})$  — амплітудна функція, що має зміст вагових множників, з якими монохроматичні плоскі хвилі входять до пакета. Аби хвильовий пакет був локалізований в обмеженій області простору, амплітудну функцію слід вибрати такою, щоб основний внесок в інтеграл (3.8) робили плоскі хвилі з близькими значеннями хвильового вектора.

Виберемо амплітудну функцію у вигляді добутку

$$A(\mathbf{k}) = A(k_x)A(k_y)A(k_z),$$

а функції  $A(k_\alpha)$ ,  $\alpha = x, y, z$  — у простій формі (рис. 4). Спе-

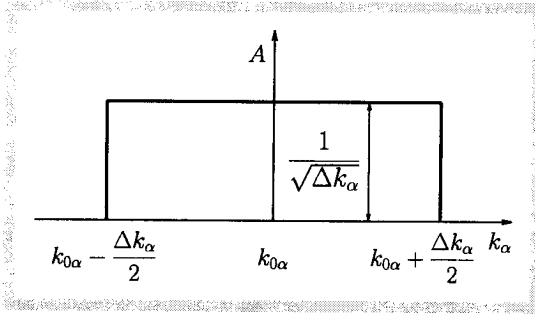


Рис. 4

цифічність пакета з такою амплітудною функцією полягає в тому, що всі хвилі  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)$  входять в інтеграл з однаковими коефіцієнтами  $(\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z)^{-1/2}$ . З формули (3.8) матимемо

$$\Psi_{\mathbf{k}_0, \Delta \mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2} (\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z)^{1/2}} \int_{\mathbf{k}_0 - \Delta \mathbf{k}}^{\mathbf{k}_0 + \Delta \mathbf{k}} \exp(i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)) d\mathbf{k}. \quad (3.9)$$

Виділимо координати центра пакета, поклавши  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \mathbf{k}'$ , а в розкладі для  $\omega$  обмежимося лінійним наближенням по  $\mathbf{k}'$ :

$$\omega = \omega_0 + \left( \frac{\partial \omega}{\partial k_x} \right)_0 k'_x + \left( \frac{\partial \omega}{\partial k_y} \right)_0 k'_y + \left( \frac{\partial \omega}{\partial k_z} \right)_0 k'_z + \dots,$$

де

$$\omega_0 = \omega(\mathbf{k}_0) = \frac{\hbar k_0^2}{2m}; \quad \left( \frac{\partial \omega}{\partial k_x} \right)_0 = \left( \frac{\partial \omega}{\partial k_x} \right)_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0}.$$

Тоді

$$\begin{aligned} \Psi_{\mathbf{k}_0, \Delta \mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) &= \exp\{i(\mathbf{k}_0 \mathbf{r} - \omega_0 t)\} \times \\ &\times \frac{1}{\sqrt{4\pi \Delta k_x}} \int_{-\Delta k_x}^{\Delta k_x} \exp\left\{ik'_x \left(x - \left(\frac{\partial \omega}{\partial k_x}\right)_0 t\right)\right\} dk'_x \times \\ &\times \frac{1}{\sqrt{4\pi \Delta k_y}} \int_{-\Delta k_y}^{\Delta k_y} \exp\left\{ik'_y \left(y - \left(\frac{\partial \omega}{\partial k_y}\right)_0 t\right)\right\} dk'_y \times \\ &\times \frac{1}{\sqrt{4\pi \Delta k_z}} \int_{-\Delta k_z}^{\Delta k_z} \exp\left\{ik'_z \left(z - \left(\frac{\partial \omega}{\partial k_z}\right)_0 t\right)\right\} dk'_z. \end{aligned}$$

Усі три інтеграли однотипні. Проінтегрувавши, дістанемо явну форму хвильового пакета

$$\Psi_{\mathbf{k}_0, \Delta \mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = A(x, t)A(y, t)A(z, t) \exp(i(\mathbf{k}_0 \mathbf{r} - \omega_0 t)). \quad (3.10)$$

Він характеризується амплітудою  $A(x, t)A(y, t)A(z, t)$ , де

$$A(x, t) = \frac{1}{\sqrt{\pi \Delta k_x}} \frac{\sin\left(\left(x - \left(\frac{\partial \omega}{\partial k_x}\right)_0 t\right) \Delta k_x\right)}{x - \left(\frac{\partial \omega}{\partial k_x}\right)_0 t}. \quad (3.11)$$

Аналогічні вирази будуть для  $A(y, t)$  і  $A(z, t)$ .

Пакет, на відміну від плоскої хвилі, нормується на одиницю:

$$\int |\psi_{\mathbf{k}_0, \Delta \mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} = \left(\int |A(x, t)|^2 dx\right)^3 = 1,$$

бо

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx = \pi.$$

Розглянемо тепер щільність імовірності

$$\begin{aligned} |\psi_{\mathbf{k}_0, \Delta \mathbf{k}}|^2 &= |A(x, t)A(y, t)A(z, t)|^2 = \\ &= \frac{1}{\pi^3 \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z} \frac{\sin^2\left(\left(x - \left(\frac{\partial \omega}{\partial k_x}\right)_0 t\right) \Delta k_x\right)}{\left[x - \left(\frac{\partial \omega}{\partial k_x}\right)_0 t\right]^2} \times \\ &\times \frac{\sin^2\left(\left(y - \left(\frac{\partial \omega}{\partial k_y}\right)_0 t\right) \Delta k_y\right)}{\left[y - \left(\frac{\partial \omega}{\partial k_y}\right)_0 t\right]^2} \frac{\sin^2\left(\left(z - \left(\frac{\partial \omega}{\partial k_z}\right)_0 t\right) \Delta k_z\right)}{\left[z - \left(\frac{\partial \omega}{\partial k_z}\right)_0 t\right]^2}. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Щільність імовірності поширюється як хвиля зі швидкістю  $\mathbf{v} = v_x \mathbf{i} + v_y \mathbf{j} + v_z \mathbf{k}$ , де декартові компоненти

$$v_x = \frac{x}{t} = \left( \frac{\partial \omega}{\partial k_x} \right)_0 = \frac{\hbar k_{0x}}{m}; \quad v_y = \frac{\hbar k_{0y}}{m}; \quad v_z = \frac{\hbar k_{0z}}{m}.$$

Саме ця швидкість і є груповою швидкістю хвилі. На рис. 5 зображено

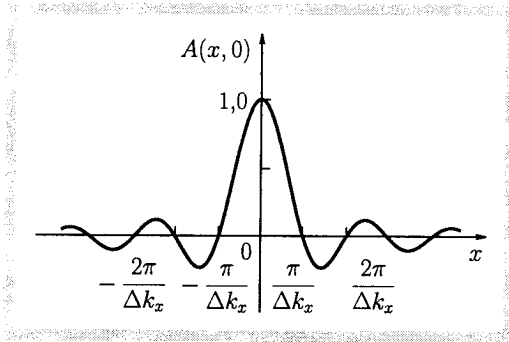


Рис. 5

графік амплітуди  $A(x, t)$  хвильового пакета для фіксованого моменту часу  $t = 0$ . Форма кривої для щільності ймовірності  $|A(x, t)|^2$  суттєво залежить від ширини вихідного пакета. Ширина області локалізації частинки  $\Delta x$  практично дорівнює півширині кривої на половині висоти основного максимуму:

$$\Delta x \approx \pi / \Delta k_x. \quad (3.13)$$

Як уже зазначалося, специфічність пакета полягає в тому, що в інтеграл (3.8) усі функції  $\psi_k(\mathbf{r}, t)$  входять з однаковим ваговим множником  $(\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z)^{-1/2}$ .

Отже, всі імпульси всередині пакета розміром  $\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z$  однаково ймовірні для частинки. Тому пакет несе невизначеність імпульсу частинки  $\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z$ . Як видно з рис. 5 та 6, а, значення координати  $x$  в інтервалі  $\Delta x$  теж є рівнодоступними. Отже, в пакеті має місце невизначеність і за координатами  $\Delta x \Delta y \Delta z$ . Помноживши обидві частини рівності (3.13) на сталу Планка, дістанемо співвідношення невизначеності для координати й імпульсу

$$\Delta p_x \Delta x \geq h/2. \quad (3.14)$$

Це співвідношення означає, що точності  $\Delta x$  і  $\Delta p_x$  при одночасному визначенні координати та імпульсу частинки взаємно пов'язані. Це однаковою мірою стосується також іншої пари канонічно спряжених між собою величин — енергії і часу (рис. 6, б).



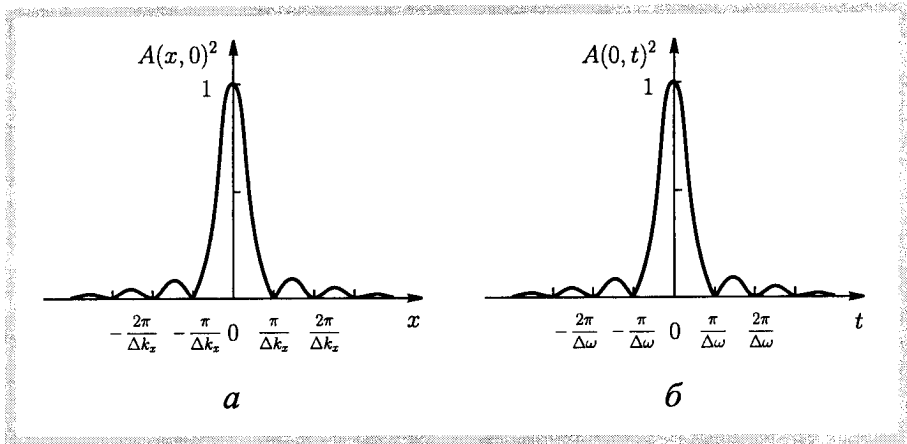


Рис. 6

В пакеті (3.9) усі частоти в інтервалі  $\omega_0 \pm \Delta\omega$ , де

$$\Delta\omega = \left( \frac{\partial\omega}{\partial k_x} \right)_0 \Delta k_x,$$

— рівномірні. Отже, невизначеність у значенні частоти дорівнює  $\Delta\omega$ . Момент часу, коли частинка перебуває в деякій фіксованій точці простору, також невизначений із точністю порядку ширини максимуму щільності ймовірності  $|A(x, t)|^2$  на половині висоти, тобто

$$\Delta t \geq \pi/\Delta\omega.$$

Помноживши обидві частини на  $\hbar$ , дістанемо співвідношення невизначеності для енергії та часу:

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar/2. \quad (3.15)$$

Звідси відразу випливає, що стани з фіксованим значенням енергії ( $\Delta E = 0$ ) мають існувати нескінченно довго, щоб їх можна було визначити (зауважимо, проте, що час не є динамічною змінною).

Співвідношення невизначеності (3.14), (3.15) є фундаментальним твердженням квантової механіки, що чітко розрізняє між собою фізичні величини, які можна водночас спостерігати. Його добуто як наслідок постулату про означення стану й принципу суперпозиції. В інших підходах до квантової теорії іноді за основу беруть співвідношення невизначеності як головний постулат. У результаті можна дійти висновку, що стан має описуватися хвильовою функцією.

## СПОСТЕРЕЖУВАНІ ВЕЛИЧИНИ ТА ЇХ ВИМІРЮВАННЯ

Перейдемо до розгляду інших постулатів квантової теорії. З'ясуємо насамперед, як пов'язані між собою спостережувані фізичні величини, як їх можна виміряти й визначити їхні середні значення. В квантовій механіці вивчаються будь-які фізичні величини, котрі можна виміряти в експерименті. Звичайно, внаслідок хвильової природи мікрооб'єктів, що відображена у співвідношеннях невизначеності, процеси вимірювання над квантовими системами принципово відрізняються від вимірювань над класичними системами. Наприклад, при визначенні середніх значень координат та імпульсів виявляється, що їх не можна водночас виявити з як завгодно великою точністю. Подібна ситуація виникає й для інших пар динамічних змінних.

## СЕРЕДНІ ЗНАЧЕННЯ ІМПУЛЬСУ Й КООРДИНАТИ. СЕРЕДНІ ЗНАЧЕННЯ ФІЗИЧНИХ ВЕЛИЧИН

Розглянемо найпростішу квантову систему — окрему частинку в об'ємі періодичності  $V$ . Нехай нам відомий стан  $\psi(\mathbf{r}, t)$ , заданий на множині декартових координат  $\mathbf{r}$ . Щоб задати цей самий стан на множині імпульсів, розвинемо хвильову функцію  $\psi(\mathbf{r}, t)$  у ряд за плоскими хвилями. Коефіцієнти розвинення згідно з формулами (2.4) і (2.5) саме і є шуканими функціями  $C_{\mathbf{p}}(t)$ :

$$C_{\mathbf{p}}(t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \int \psi(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (4.1)$$

Імпульс, за формулою (1.13), є дискретною величиною. Вираз  $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$  має зміст щільності ймовірності розподілу по координатах, а  $|C_{\mathbf{p}}(t)|^2$  — ймовірність розподілу за імпульсами в момент часу  $t$ .

Виходячи з цих ймовірностей, можна знайти середні значення координати й імпульсу частинки в стані  $\psi(\mathbf{r}, t)$ . Середнє значення положення частинки вздовж якої-небудь декартової координатної осі, наприклад  $Ox$ , визначатиметься співвідношенням

$$\langle x \rangle = \int x |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r}.$$

Середнє значення радіуса-вектора положення частинки визначатиметься формулою

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \int \mathbf{r} |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r}. \quad (4.2)$$

Середнє значення довільної дійсної функції  $f(\mathbf{r})$  також шукатимемо за цим самим правилом:

$$\langle f(\mathbf{r}) \rangle = \int f(\mathbf{r}) |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r}. \quad (4.3)$$

Щоб знайти середні значення імпульсу частинки, використаємо функцію  $C_{\mathbf{p}}(t)$ , задану формулою (4.1). Подібно до формул (4.2) та (4.3) запишемо

$$\langle p_x \rangle = \sum_{\mathbf{p}} p_x |C_{\mathbf{p}}(t)|^2; \quad \langle \mathbf{p} \rangle = \sum_{\mathbf{p}} \mathbf{p} |C_{\mathbf{p}}(t)|^2. \quad (4.4)$$

Середнє значення довільної дійсної функції  $\varphi(\mathbf{p})$  визначимо так:

$$\langle \varphi(\mathbf{p}) \rangle = \sum_{\mathbf{p}} \varphi(\mathbf{p}) |C_{\mathbf{p}}(t)|^2. \quad (4.5)$$

Очевидно, що коли функції  $f(\mathbf{r})$  і  $\varphi(\mathbf{p})$  дійсні, то і їхні середні значення також будуть дійсними величинами.

Між функціями  $\psi(\mathbf{r}, t)$  і  $C_{\mathbf{p}}(t)$  існує взаємозв'язок, що описується формулами (2.4) і (2.5). Завдяки цьому середні значення величин, які залежать від імпульсів, можна шукати, використавши не тільки функцію  $C_{\mathbf{p}}(t)$ , а й  $\psi(\mathbf{r}, t)$ . Навпаки, середні значення  $f(\mathbf{r})$  можна визначати й за допомогою  $C_{\mathbf{p}}(t)$ , якщо у формулах (4.2)—(4.4) скористатися перетвореннями (2.4) і (2.5).

Розглянемо ще раз середнє значення імпульсу  $\langle p_x \rangle$ , й у формулу (4.4) замість  $C_{\mathbf{p}}(t)$  підставимо вираз (2.5). Дістанемо

$$\langle p_x \rangle = \sum_{\mathbf{p}} p_x |C_{\mathbf{p}}(t)|^2 = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \hbar k_x \iint \psi^*(\mathbf{r}, t) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \psi(\mathbf{r}', t) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}'} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'.$$

Замінімо вираз  $k_x \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}')$  похідною  $-\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial x'} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}')$ . Тоді середнє значення імпульсу

$$\langle p_x \rangle = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \iint \psi^*(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \psi(\mathbf{r}', t) i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}'} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'.$$

Інтегрування по  $\mathbf{r}'$  виконаємо частинами, врахувавши, що значення підінтегральних функцій на межах об'єму періодичності однакові. В результаті матимемо

$$\langle p_x \rangle = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \iint \psi^*(\mathbf{r}, t) \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \right) \psi(\mathbf{r}', t) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}'} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'.$$

У цьому виразі спочатку візьмемо суму за хвильовим вектором  $\mathbf{k}$ :

$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'),$$

де  $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  — дельта-функція Дірака.

Використавши властивість  $\delta$ -функції, інтегруванням по  $\mathbf{r}'$  знаходимо

$$\langle p_x \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}. \quad (4.6)$$

Подібними перетвореннями можна дістати вирази й для середніх значень проекцій імпульсу  $\mathbf{p}_y$ ,  $\mathbf{p}_z$ :

$$\langle p_y \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \right) \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}; \quad (4.7)$$

$$\langle p_z \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right) \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}. \quad (4.8)$$

Для середнього значення імпульсу частинки  $\mathbf{p} = p_x \mathbf{i} + p_y \mathbf{j} + p_z \mathbf{k}$  залишемо такий вираз:

$$\langle \mathbf{p} \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \left( -i\hbar \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} - i\hbar \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} - i\hbar \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z} \right) \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}. \quad (4.9)$$

Знаходженню середнього значення від імпульсу  $\mathbf{p}$  в стані  $\psi(\mathbf{r}, t)$  відповідає інтегрування лінійної операції.

Назвемо вираз

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \left( \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z} \right) \equiv -i\hbar \nabla \quad (4.10)$$

оператором імпульсу частинки. Декартові компоненти оператора імпульсу задаються співвідношеннями

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}; \quad \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}; \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}. \quad (4.11)$$

Отже, в стані  $\psi(\mathbf{r}, t)$  класичному імпульсові частинки  $\mathbf{p}$  відповідає операція диференціювання, задана формулами (4.11).

Зауважимо, що формулу (4.6) не можна записати так:

$$\langle p_x \rangle \neq \int -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi^*(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r},$$

тобто оператор  $\hat{p}_x$  не може діяти на добуток функцій: його дія у формулі (4.6) є лінійною.

Аналогічні розрахунки можна виконати й у формулі (4.5) для середнього від функції  $f(\mathbf{p})$ , яка характеризує деяку класичну фізичну величину. Припустимо, що функцію  $f(\mathbf{p})$  можна записати у вигляді степеневого ряду  $f(\mathbf{p}) = \sum_n a_n \mathbf{p}^n$ . Легко переконатися, що в стані  $\psi(\mathbf{r}, t)$  середнє  $\langle f(\mathbf{p}) \rangle$  визначається за таким правилом:

$$\langle f(\mathbf{p}) \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r}, t) f(\hat{\mathbf{p}}) \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}, \quad (4.12)$$

де під  $\hat{\mathbf{p}}$  слід розуміти оператор, заданий виразом (4.10).

Отже, класичній фізичній величині  $f(\mathbf{p})$  у стані  $\psi(\mathbf{r}, t)$  відповідає середнє значення оператора  $f(\hat{\mathbf{p}})$ , визначене формулою (4.12).

Повернімося тепер до розгляду довільної класичної динамічної функції, яка залежить лише від координат. У цьому разі квантово-механічне середнє значення цієї фізичної величини в стані  $\psi(\mathbf{r}, t)$  задається формулою (4.3), яку можна записати ще так:

$$\langle f(\mathbf{r}) \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{f}(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}. \quad (4.13)$$

Вираз  $\hat{f}(\mathbf{r})$  за аналогією зі співвідношенням (4.12) ми трактуємо як оператор, який визначаємо з класичної функції  $f(\mathbf{r})$  переходом від координати  $\mathbf{r}$  до оператора координати  $\hat{\mathbf{r}}$ . При цьому під оператором координати розуміємо звичайну алгебраїчну операцію множення на координату. Отже, операторна форма  $\hat{f}(\mathbf{r})$  тотожно збігатиметься з класичною функцією  $f(\mathbf{r})$ .

Узагальнивши щойно викладені міркування, сформулюємо другий постулат квантової механіки.

**ПОСТУЛАТ 2.** Класичним динамічним величинам  $A(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  у квантовій механіці ставляться у відповідність лінійні ермітові оператори  $\hat{A}(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}})$ .

Необхідність лінійності операторів впливає з принципу суперпозиції, а ермітовості, як показано в п. 5, — з умови, що середні значення фізичних величин мають бути дійсними.

Нехай тепер задано довільну класичну фізичну величину  $A = A(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ , яка залежить від імпульсів і координат. Припустимо, що функцію  $A(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  можна розвинути в ряд за степенями координати та імпульсів. Квантово-механічне середнє цієї величини визначають за таким правилом:

$$\langle A \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{A}(\mathbf{r}, -i\hbar\nabla) \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}. \quad (4.14)$$

Символ  $\hat{A}$  означає, що величина  $A$  — оператор.

Зауважимо, що підпорядкування певній класичній фізичній величині  $A(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  ермітового оператора  $\hat{A}(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}})$  — процедура неоднозначна. В цьому легко переконатися, спробувавши побудувати оператор від величини  $A(x, p_x) = xp_x^2$ . Цю динамічну функцію можна подати так:

$$A(x, p_x) = xp_x^2 \equiv p_x xp_x \equiv p_x^2 x.$$

З класичного погляду кожна з наведених форм еквівалентна. Разом із тим, переходячи до операторів, дістанемо різні форми оператора  $\hat{A}(\hat{x}, \hat{p}_x)$ . Але на цій проблемі не спинятимемось. Оператори квантової механіки, що розглядатимуться далі, здебільшого адитивні:  $\hat{A}(\hat{r}, \hat{p}) = \hat{A}_1(\hat{p}) + \hat{A}_2(\mathbf{r})$ , і тут питання про те, як переходити до операторів, не виникає. Зокрема, адитивним є оператор Гамільтона, що відповідає класичній гамільтоновій функції. Так, для частинки, котра рухається в потенціальному полі  $V(\mathbf{r})$ , функція Гамільтона  $H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r})$ . Тоді, відповідно до постулату, оператор Гамільтона

$$\hat{H} = \left( \frac{-i\hbar\nabla}{2m} \right)^2 + V(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r}), \quad (4.15)$$

де  $\Delta = (\nabla\nabla)$  — оператор Лапласа.

Подані вище квантові вирази для середніх значень імпульсів, координат і динамічних функцій у деякому квантовому стані  $\psi(\mathbf{r}, t)$  є поки що формальними величинами. Насамперед слід з'ясувати фізичний зміст таких середніх. Для цього уточнимо поняття спостережуваної величини та спосіб її вимірювання в експерименті.

*Спостережуваною величиною в квантовій теорії називається фізична величина, яка є характеристикою об'єкта спостереження й для якої задано спосіб вимірювання.* Об'єктивну інформацію про стан фізичної системи дає лише вимірювання спостережуваних величин. Для кожної системи є мінімальний набір спостережуваних величин, які дають повну й достатню інформацію про систему.

Будь-яке вимірювання — це процес взаємодії між досліджуваним об'єктом, з одного боку, та приладом (експериментальною установкою) — з іншого. Вимірювання спостережуваних величин класичних і квантових систем дуже відрізняються. При вимірюванні спостережуваних величин класичної системи можна досягти як завгодно малого впливу вимірювального приладу на об'єкт спостереження. *Якщо вимірюють величини квантової системи, то від безпосереднього впливу вимірювального приладу вже абстрагуватися не можна.*

Проблема вимірювань була й залишається предметом палких дискусій протягом усієї історії становлення й розвитку квантової теорії. Не вдаватимемося в подробиці цієї проблеми, оскільки, щоб її глибоко осмислити й зрозуміти, треба ґрунтовно знати квантову механіку. Сформулюємо тут лише певні постулативні твердження, які стосуються вимірювань спостережуваних величин та їх обчислень у квантовій теорії. Власне можливість теоретичного розрахунку цих величин і є головною метою та цінністю квантової механіки.

Розглянемо множину однакових систем, кожна з яких перебуває в тому самому стані  $\psi(\mathbf{r}, t)$ . Таку сукупність систем можна назвати *квантовим ансамблем*, подібно до того, як у статистичній фізиці використовується концепція статистичного ансамблю. Кожну з систем ансамблю готують у початковий момент часу  $t = 0$ , а вимірювання здійснюють дещо пізніше, в момент часу  $t = t_0 > 0$ . Зосередимо увагу тільки на процесі вимірювання в момент часу  $t_0$ , коли кожна з систем ансамблю описується хвильовою функцією  $\psi(\mathbf{r}, t_0)$ , яку ми позначатимемо  $\psi(\mathbf{r})$ . Питання часової еволюції функції  $\psi(\mathbf{r}, t)$  докладно розглянуто в наступній главі. Тут для нас важливо те, що результати процесу вимірювання в певний момент часу не залежать від передісторії квантової системи, а визначаються лише станом системи в момент вимірювання.

Припустимо, що вимірюють фізичну величину  $A(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  у стані  $\psi(\mathbf{r})$  для кожної системи квантового ансамблю. Результати вимірювань динамічної змінної  $A(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  можна статистично обробити. Нехай  $a_1, \dots, a_N$  — значення величини  $A$ , добуті в результаті проведення серії з  $N$  експериментів. Якщо значення  $a_1$  було зафіксовано в  $N_1$  експериментах, значення  $a_2$  — в  $N_2$  експериментах і т. д., то можна ввести ймовірність знаходження в експерименті якого-небудь зі значень величини  $A$  за співвідношеннями

$$w_1 = \frac{N_1}{N}, \dots, w_N = \frac{N_N}{N},$$

причому  $w_1 + \dots + w_N = 1$ . Тепер середнє значення фізичної величини  $A(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  квантової системи, яка перебувала в стані  $\psi(\mathbf{r})$ , згідно з теорією ймовірностей при досить великому  $N$  дорівнюватиме

$$\bar{A} = \sum_{i=1}^N w_i a_i. \quad (4.16)$$

Буває так, що знайдені в експерименті значення  $a_i$  не є дискретною множиною, а щільно заповнюють інтервали дійсної осі, тобто спостережувані значення фізичної величини неперервні. Тоді формула для обчислення середніх значень матиме такий вигляд:

$$\bar{A} = \int w(a) a da. \quad (4.17)$$

Тут  $w(a)$  — щільність ймовірності розподілу величини  $a$ ,

$$w(a) = \lim_{\Delta a \rightarrow 0} \frac{\Delta N_a}{N},$$



де  $\Delta N_a$  — число експериментів, у яких зафіксовано значення величини  $a$ , що лежать в інтервалі від  $a$  до  $a + \Delta a$ ;  $N$  — повне число вимірювань.

Вище дано означення квантово-механічного середнього величини  $A(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ . Тепер можна з'ясувати, як співвідносяться між собою середні  $\langle \hat{A} \rangle$  і  $\bar{A}$ . Не вдаючися до додаткових міркувань і аргументацій, наведемо продовження постулату 2.

**ПОСТУЛАТ 2 (продовження).** Спостережуване значення фізичної величини  $A(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  у довільному стані  $\psi(\mathbf{r}, t)$  обчислюється за співвідношенням

$$\langle \hat{A} \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{A}(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}) \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}. \quad (4.18)$$

Отже, постулат стверджує, що середні  $\bar{A}$  і  $\langle \hat{A} \rangle$  — одна й та сама величина. Чи справді так, строго довести не можна. Єдиним критерієм правильності такого постулату є дуже добрий збіг теоретично розрахованих фізичних величин із даними експерименту.

Вимірювання спостережуваної величини, крім середнього значення, характеризується також дисперсією. *Дисперсія вимірювань* — це кількісна характеристика відхилення знайдених в експерименті значень від середнього значення спостережуваної фізичної величини. Інакше кажучи, дисперсія характеризує ступінь розсіювання експериментальних даних. Наочно це можна продемонструвати графічною побудовою (рис. 7).

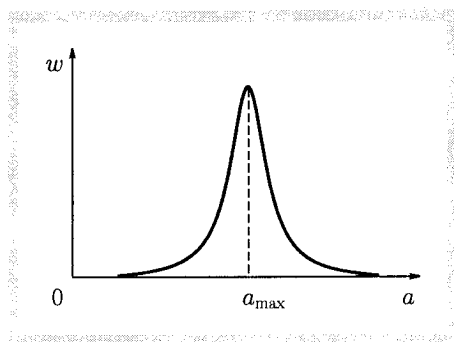


Рис. 7

На осі абсцис відкладатимемо значення  $a_1, a_2, \dots$ , добуті в результаті вимірювання величини  $A$ , а на осі ординат — імовірності їх появи:

$w_1, w_2, \dots$  Побудована крива має максимум біля деякого значення  $a_{\max}$ , яке називають *найімовірнішим значенням спостережуваної величини*. Середнє значення  $\langle \hat{A} \rangle$  не обов'язково має збігатися з ним. Такий збіг буде лише тоді, коли щільність розподілу ймовірності є симетричною функцією відносно точки  $a_{\max}$ .

За означенням, дисперсією фізичної величини  $A(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  у стані  $\psi(\mathbf{r}, t)$  називають середнє квадратичне відхилення від середнього значення:

$$D_A = \langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 \rangle, \quad (4.19)$$

де  $\hat{A}$  — лінійний ермітів оператор, що відповідає фізичній величині  $A(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}})$ .

Розкривши у виразі (4.19) дужки, дістанемо

$$D_A = \langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2. \quad (4.20)$$

Лінійну дисперсію обчислюють за формулою

$$\Delta_A = \sqrt{2D_A}. \quad (4.21)$$

Півширина кривої між ординатами точок, абсциси яких в  $\epsilon$  разів нижчі від максимальної, пропорційна лінійній дисперсії фізичної величини в стані  $\psi(x, t)$ .

До обговорення суті сформульованого постулату ми ще повернемося після розгляду деяких математичних елементів теорії лінійних операторів.

## 5

### ОПЕРАТОРИ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ

Розглянемо множину  $X$ , яка складається з елементів певної природи, та множину  $Y$ , утворену елементами такої самої або іншої природи. В найширшому математичному розумінні оператором називають дію, внаслідок якої деякому елементові з множини  $X$  ставиться у відповідність один або більше елементів із множини  $Y$ . Прикладом оператора може бути відображення точок дійсної осі  $\mathbf{R}$  на дійсну вісь  $\mathbf{R}$ . У цьому разі множини  $X$  і  $Y$  складаються з елементів однакової природи — дійсних чисел. У математиці таке відображення традиційно називають

функцією дійсної змінної. Іншим прикладом є дійсна функція  $n$  змінних. У цьому разі здійснюється відображення точок простору  $\mathbf{R}^n$  на дійсну вісь  $\mathbf{R}$ .

Нехай множини  $X$  і  $Y$  утворюють дійсні функції однієї змінної. Тепер під оператором  $\hat{A}$  слід розуміти математичну операцію, в результаті якої довільній функції  $f(x)$  із множини  $X$  ставиться у відповідність одна або більше функцій  $g(x)$  із множини  $Y$ . Множини  $X$  і  $Y$  можуть збігатися повністю, частково або зовсім не мати спільних елементів. Наприклад, як оператор  $\hat{A}$  візьмемо операцію диференціювання  $\hat{A} = \frac{d}{dx}$ , а як множину  $X$ , на якій визначено цей оператор, — сукупність неперервних функцій, що мають неперервні перші похідні. Тоді дія оператора диференціювання на функції  $f(x)$  із такої множини  $X$

$$\frac{df(x)}{dx} = g(x)$$

веде до множини  $Y$ , яка складається з функцій, що обов'язково мають неперервні перші похідні. Отже, з такого прикладу видно, що множини  $X$  і  $Y$  можуть перекриватися лише частково.

У цій главі важливими є оператори, які здійснюють відображення між множинами дійсних або комплексних функцій однієї чи більшого числа змінних. Отже, оператором  $\hat{A}$ , який визначений на множині  $X$ , називають математичну дію

$$\hat{A}f(x) = g(x), \quad (5.1)$$

де  $f(x)$  — функція множини  $X$ , а  $g(x)$  — функція з множини  $Y$ .

Може статися, що оператор  $\hat{A}$  визначений і має зміст не на всій множині  $X$ , а лише на деякій її підмножині, яку називають *областю визначення оператора*.

Для математичної побудови квантової теорії слід розглянути множини функцій  $X$  і  $Y$ , які утворюють лінійні простори. Більше того, ці простори мають бути *гільбертовими*. Їхні властивості докладно розглянуто в гл. 4. Тут подамо лише конкретні приклади гільбертових просторів, з якими вище вже мали справу. Зокрема, множина всіх можливих хвильових функцій (1.15) утворює гільбертів простір  $L_2(V)$ . Так само гільбертів простір  $L_2(\mathbf{R}^3)$  утворюють функції (3.4).

Оператори, які згідно з постулатом 2 ставляться у відповідність динамічним фізичним змінним, діють у гільбертових просторах. Ці оператори мають бути лінійними та ермітовими.

Лінійність деякого оператора  $\hat{A}$  означає, що для двох довільних функцій  $f(x)$  і  $\varphi(x)$  із лінійного простору, на якому визначено оператор,

справджується властивість

$$\hat{A}(\alpha f(x) + \beta \varphi(x)) = \alpha \hat{A}f(x) + \beta \hat{A}\varphi(x), \quad (5.2)$$

де  $\alpha$  і  $\beta$  — довільні дійсні або комплексні числа.

Середнє значення фізичної величини, яку зображує оператор  $A$ , визначають за формулою

$$\langle \hat{A} \rangle = \int \psi^*(x, t) \hat{A} \psi(x, t) dx. \quad (5.3)$$

У цьому виразі оператор  $\hat{A}$  діє на функцію, яка стоїть праворуч. А чи можна знайти такий оператор, щоб у формулі (5.3) він діяв на функцію, яка стоїть ліворуч від нього, і результат інтегрування давав би таке саме середнє  $\langle \hat{A} \rangle$ ? Припустимо, що такий оператор є. Позначимо його  $\hat{A}^+$ . Тоді справджується рівність

$$\int \psi^*(x, t) \hat{A} \psi(x, t) dx = \int (\hat{A}^+ \psi(x, t))^* \psi(x, t) dx, \quad (5.4)$$

яку можна вважати означенням оператора  $\hat{A}^+$ . Назвемо такий оператор *спряженим* до оператора  $\hat{A}$ . Рівність (5.4) є окремим випадком загальнішого означення спряженого оператора

$$\int \varphi^*(x) \hat{A} f(x) dx = \int [\hat{A}^+ \varphi(x)]^* f(x) dx. \quad (5.5)$$

Знайдемо спряжений оператор на конкретному прикладі. Як  $\hat{A}$  візьмемо оператор диференціювання  $\hat{A} = \frac{d}{dx}$ . Підставивши цей оператор у ліву частину виразу (5.5) та проінтегрувавши його частинами, визначимо, що спряженим оператором буде  $\hat{A}^+ = -\frac{d}{dx}$ .

Оператор  $\hat{A}$  називають *самоспряженим*, або *ермітовим*, якщо виконується операторна рівність

$$\hat{A}^+ = \hat{A}. \quad (5.6)$$

Спостережувані в експерименті фізичні величини мають бути дійсними. Це означає, що справедлива рівність

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \hat{A} \rangle^*. \quad (5.7)$$

Підставивши сюди вираз квантово-механічного середнього, дістанемо

$$\int \psi^*(x, t) \hat{A} \psi(x, t) dx = \int (\hat{A}^+ \psi(x, t))^* \psi(x, t) dx. \quad (5.8)$$

Порівнявши з виразом (5.5), бачимо, що рівність (5.8) завжди виконуватиметься, якщо оператор  $\hat{A}$  задовольнятиме умову (5.6). *Отже, всі оператори динамічних фізичних величин — ермітові.*

Розглянемо оператор імпульсу  $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ . З виразу (4.9) для середнього значення  $\langle p \rangle$  видно, що цей оператор лінійний. Легко довести, що він є також ермітовим. Справді, проінтегрувавши частинами, матимемо

$$\int \varphi^*(\mathbf{r}, t)(-i\hbar\nabla)\varphi(\mathbf{r}, t)d\mathbf{r} = \int \varphi(\mathbf{r}, t)[-i\hbar\nabla\varphi(\mathbf{r}, t)]^*d\mathbf{r},$$

а порівнявши з виразом (5.5), дістанемо, що  $(-i\hbar\nabla)^+ = -i\hbar\nabla$ .

Іншим прикладом лінійного ермітового оператора є множення на дійсне число  $C$ . Це відразу випливає з очевидної рівності

$$\int \psi^*(x)C\psi(x)dx = \int (C^*\psi(x))^*\psi(x)dx,$$

оскільки  $C^+ = C^* = C$  (але  $i^+ = -i$ ).

Якщо  $\hat{A}$  і  $\hat{B}$  — деякі оператори, що мають спільну область визначення, то під добутком двох операторів  $\hat{C} = \hat{A}\hat{B}$  розуміють послідовну дію операторів на довільну функцію з області їх визначення  $\hat{C}f(x) = \hat{A}\hat{B}f(x)$ . Результат дії добутку двох операторів може залежати від черговості дій кожного з операторів зокрема. В цьому разі кажуть, що оператори некомутивні. Характеристикою некомутивності двох операторів є комутатор

$$[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}. \quad (5.9)$$

Для комутивних операторів завжди виконується рівність

$$[\hat{A}, \hat{B}]f(x) = 0 \quad (5.10)$$

для всіх функцій  $f(x)$  з області визначення операторів. Для некомутивних операторів справджується рівність

$$[\hat{A}, \hat{B}]f(x) = g(x), \quad (5.11)$$

де  $g(x)$  — деяка функція, що не дорівнює тотожно нулю. Якщо функцію  $g(x)$  можна записати у вигляді

$$g(x) = \hat{K}f(x),$$

то  $\hat{K}$  називають *комутатором операторів  $\hat{A}$  і  $\hat{B}$* . Комутатор  $\hat{K}$  може бути оператором, дійсним або комплексним числом.

Оператор, спряжений із добутком двох операторів, дорівнює записаному в зворотному порядку добуткові спряжених операторів:

$$(\hat{A}, \hat{B})^+ = \hat{B}^+ \hat{A}^+. \quad (5.12)$$

Цю властивість легко довести. Розглянемо рівність

$$\int \varphi^*(x) \hat{A} \hat{B} \psi(x) dx = \int \psi(x) [(\hat{A} \hat{B})^+ \varphi(x)]^* dx$$

і визначимо  $(\hat{A} \hat{B})^+$ . Позначимо  $\hat{B} \psi(x)$  через  $\psi'(x)$ . Тоді маємо

$$\int \varphi^*(x) \hat{A} \psi'(x) dx = \int \psi'(x) [\hat{A}^+ \varphi(x)]^* dx.$$

Розкриємо  $\psi'(x)$ , а  $\hat{A}^+ \varphi(x)$  позначимо через  $\varphi'(x)$ . Продовження рівності матиме вигляд

$$\int (\hat{B} \psi) \varphi'^* dx = \int \psi (\hat{B}^+ \varphi')^* dx = \int \psi (\hat{B}^+ \hat{A}^+ \varphi)^* dx.$$

Отже,

$$\int \varphi^* \hat{A} \hat{B} \psi dx = \int \psi (\hat{B}^+ \hat{A}^+ \varphi)^* dx,$$

що й треба було довести.

Подамо тут деякі корисні співвідношення, які стосуються ермітових операторів. Нехай  $\hat{A}$  і  $\hat{B}$  — довільні ермітові оператори, тобто  $\hat{A} = \hat{A}^+$ ,  $\hat{B} = \hat{B}^+$ . Відтак добуток цих операторів  $\hat{C} = \hat{A} \hat{B}$  буде ермітовим оператором тоді й тільки тоді, коли  $\hat{A}$  і  $\hat{B}$  комутують між собою. Доведення цього твердження ґрунтується на властивості (5.12). Справді,  $\hat{C}^+ = \hat{B}^+ \hat{A}^+$ , отже,  $\hat{C}^+ = \hat{C}$ ,  $\hat{A} \hat{B} = \hat{B} \hat{A}$ .

Нехай  $\hat{A}$  — ермітів оператор. Розглянемо дійсну функцію від цього оператора. Легко показати, що ця функція також буде ермітовим оператором. Для доведення цього твердження слід згадати, що будь-яку функцію від оператора слід розуміти лише за змістом її зображення у вигляді степеневого ряду

$$F(\hat{A}) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \hat{A}^n. \quad (5.13)$$

Оскільки для ермітового оператора виконується рівність  $(\hat{A}^n)^+ = \hat{A}^n$  як наслідок попереднього твердження, то сформульоване твердження про ермітовість  $F(\hat{A})$  стає очевидним.

## ВЛАСНІ ФУНКЦІЇ ТА ВЛАСНІ ЗНАЧЕННЯ ЕРМІТОВИХ ОПЕРАТОРІВ

Нехай  $\hat{A}$  — деякий поставлений у відповідність динамічній фізичній величині лінійний ермітів оператор. Оператор діє в гільбертовому просторі  $L_2$ . Розглянемо рівняння типу

$$\hat{A}\psi(x, t) = a\psi(x, t), \quad (6.1)$$

де  $a$  — деяка стала величина. Якщо для певного фіксованого значення сталої  $a = a_i$  рівняння (6.1) має хоча б один розв'язок  $\psi_{a_i}(x, t)$ , то  $a_i$  називають *власним значенням*, а  $\psi_{a_i}(x, t)$  — *власною функцією оператора  $\hat{A}$* . Отже, власні значення та власні функції, які їм відповідають, тотожно задовольняють рівняння

$$\hat{A}\psi_{a_i}(x, t) = a_i\psi_{a_i}(x, t). \quad (6.2)$$

Сукупність усіх чисел  $a_i$ , для яких є розв'язок рівняння (6.1), утворюють множину, або спектр, власних значень оператора  $\hat{A}$ . Спектр власних значень може бути дискретним, неперервним або складатися з двох частин: дискретної та неперервної. Кожному власному значенню відповідає одна або кілька власних функцій. Власне значення  $a_i$ , якому відповідає кілька власних функцій, називатимемо *виродженням*, у протилежному разі воно *просте*.

Власні функції мають задовольняти певні умови, які визначаються з фізичних і математичних міркувань. Власні функції мають задовольняти також вимоги однозначності й неперервності. Оскільки власні функції є елементами гільбертового простору, то квадрат їх модуля має бути інтегрованою функцією, тобто треба, щоб існував інтеграл нормування.

Розглянемо прості (але дуже важливі) чотири теореми з теорії операторів про власні значення та власні функції лінійних ермітових операторів.

**ТЕОРЕМА 1.** *Власні значення лінійного ермітового оператора дійсні.*

### Д о в е д е н н я

Розглянемо рівняння  $\hat{A}\psi_{a_i}(x) = a_i\psi_{a_i}(x)$  і спряжене з ним рівняння  $(\hat{A}\psi_{a_i}(x))^* = \psi_{a_i}^*(x)a_i^*$ . Помножимо ліву й праву частини першого рівняння на  $\psi_{a_i}^*(x)$  ліворуч, а ліву й праву частини другого — на  $\psi_{a_i}(x)$

праворуч і проінтегруємо за всіма значеннями координати. Віднімемо почленно ліві та праві частини рівнянь. У результаті цього з урахуванням умови (5.6) про ермітовість операторів дістанемо

$$\int \psi_{a_i}^*(x) \psi_{a_i}(x) (a_i - a_i^*) dx = a_i - a_i^* = 0, \quad a_i = a_i^*,$$

що й треба було довести.

**ТЕОРЕМА 2.** *Власні функції ермітового оператора, які відповідають різним власним значенням, взаємно ортогональні.*

### Д о в е д е н н я

Як і в попередній теоремі, розглянемо два рівняння

$$\begin{aligned} \hat{A}\psi_{a_i}(x) &= a_i\psi_{a_i}(x); \\ (\hat{A}\psi_{a_j}(x))^* &= a_j\psi_{a_j}^*(x), \end{aligned}$$

де власні значення  $a_i \neq a_j$ . Помножимо ліву й праву частини першого рівняння на  $\psi_{a_j}^*(x)$  ліворуч, а ліву й праву частини другого — на  $\psi_{a_j}(x)$  праворуч і проінтегруємо по  $x$ . Віднявши почленно друге рівняння від першого, на підставі формули (5.3) матимемо

$$(a_i - a_j) \int \psi_{a_j}^*(x) \psi_{a_i}(x) dx = 0.$$

Оскільки  $a_i - a_j \neq 0$ , то

$$\int \psi_{a_j}^*(x) \psi_{a_i}(x) dx = 0. \tag{6.3}$$

Інтеграл

$$\int \psi_{a_i}^*(x) \psi_{a_i}(x) dx = \int |\psi_{a_i}(x)|^2 dx$$

називають *інтегралом нормування*, або *нормою функції*  $\psi_{a_i}(x)$ . Нехай він дорівнює одиниці, якщо  $a_i$  є дискретним власним значенням:

$$\int \psi_{a_i}^*(x) \psi_{a_i}(x) dx = 1. \tag{6.4}$$



Ця рівність виражає умову нормування власних функцій із дискретним спектром власних значень.

Перш ніж продовжити розгляд властивостей власних функцій і власних значень ермітових операторів, з'ясуємо фізичний зміст співвідношень (6.2)—(6.4).

Якщо стан фізичної частинки або об'єкта описується хвильовою функцією  $\psi(x, t)$ , яка для певного моменту часу, скажімо  $t = 0$ , тотожно збігається з власною функцією  $\psi_{a_i}(x)$ , то кажуть, що частинка чи система перебуває у власному стані  $\psi_{a_i}(x)$ . Середнє значення фізичної динамічної величини  $A$ , у відповідність якій поставлено оператор  $\hat{A}$  в стані  $\psi_{a_i}(x)$ , дорівнює власному значенню  $a_i$ . Справді, згідно з (6.2) та (6.4)

$$\langle A \rangle = \int \psi_{a_i}^*(x, t) \hat{A} \psi_{a_i}(x, t) dx = a_i.$$

За теоремою 1,  $a_i$  — величина дійсна, як і має бути для середнього значення фізичної величини. Інтеграл нормування (6.4) стверджує достовірне існування значення фізичної величини  $A$ , що дорівнює  $a_i$ .

Теорема 2 та інтеграл (6.3) стверджують, що два різних власних стани фізичної величини  $A$  не змішуються.

Об'єднавши умови ортогональності (6.3) та нормування (6.4) в одну, знайдемо умову ортонормування власних функцій для дискретного спектра власних значень:

$$\int \psi_{a_i}^*(x) \psi_{a_j}(x) dx = \delta_{a_i, a_j}, \quad (6.5)$$

де символ Кронекера

$$\delta_{a_i, a_j} = \begin{cases} 1, & \text{якщо } a_i = a_j; \\ 0, & \text{якщо } a_i \neq a_j. \end{cases}$$

Для власних функцій, що належать до неперервних власних значень, інтеграл (6.4) не існує, тоді як співвідношення ортогональності (6.3) завжди має місце. В цьому разі власну функцію ортонормують на  $\delta$ -функцію Дірака:

$$\int \psi_{a'}^*(x) \psi_a(x) dx = \delta(a - a'). \quad (6.6)$$

Для власних функцій  $\psi_a(x)$ , що належать до неперервного спектра власних значень  $a$ , маємо ситуацію, подібну до розглянутої в п. 3

для пакета хвиль де Бройля у випадку неперервних значень імпульсу частинки.

Визначена з рівняння (6.1) система розв'язків  $\psi_{a_i}(x)$ , взагалі кажучи, може не задовольняти співвідношення нормування (6.4) (ортогональність двох різних власних функцій завжди має місце). Може статися, що

$$\int \psi_{a_i}^*(x)\psi_{a_i}(x)dx = C_{a_i},$$

де  $C_{a_i}$  — певні додатні числа. Тоді власними функціями вважатимемо нормовані розв'язки

$$\psi_{a_i}(x) = \frac{1}{\sqrt{C_{a_i}}}\psi_{a_i}(x), \quad (6.7)$$

які вже задовольняють умову (6.5) або (6.6). Коефіцієнт  $(C_{a_i})^{-1/2}$  у виразі (6.7) називають *константою нормування* власних функцій. Надалі припустимо, що власні функції, з якими матимемо справу, нормовані.

Ортогональність власних функцій означає їх лінійну незалежність. Для двох довільних власних функцій виконання умови

$$\lambda_1\psi_{a_1}(x) + \lambda_2\psi_{a_2}(x) = 0 \quad (\text{при } a_1 \neq a_2), \quad (6.8)$$

можливе тоді й лише тоді, коли  $\lambda_1 = \lambda_2 = 0$ . Справді, помноживши рівність на  $\psi_{a_1}^*(x)$  і проінтегрувавши по  $x$ , дістанемо

$$\lambda_1 \int |\psi_{a_1}(x)|^2 dx = 0,$$

звідки випливає, що  $\lambda_1 = 0$ . Аналогічно доводиться, що й  $\lambda_2 = 0$ .

Ознайомимося ще з однією фундаментальною властивістю власних функцій — умовою повноти. Нехай задано сукупність  $\{\psi_{a_i}(x)\}$  власних функцій ермітового оператора  $\hat{A}$ . Позначимо через  $N$  повне число функцій  $\psi_{a_i}(x)$ . Розглянемо питання про можливість розвинення довільної хвильової функції  $\psi(x)$  у ряд за функціями  $\psi_{a_i}(x)$ . Візьмемо певну скінченну кількість  $n$  ( $n \leq N$ ) функцій  $\psi_{a_i}(x)$  і запишемо

$$\psi(x) = \sum_{i=1}^n C_{a_i}\psi_{a_i}(x) + R_n(x),$$

де  $R_n(x)$  — залишок від розвинення.

**Означення.** Система  $N$  функцій  $\psi_{a_i}(x)$  є повною, якщо  $R_n(x)$  прямує до нуля, коли  $n \rightarrow N$ .

Згідно з цим означенням довільну функцію  $\psi(x)$  з інтегровним квадратом модуля можна розвинути в ряд за власними функціями. Оскільки серед власних функцій можуть бути такі, що відповідають дискретному й неперервному спектрам, то

$$\psi(x) = \sum_i C_{a_i} \psi_{a_i}(x) + \int C_a \psi_a(x) da. \quad (6.9)$$

Коефіцієнти розвинення  $C_{a_i}$  і  $C_a$  однозначно характеризують функцію  $\psi(x)$ . Визначимо їх на основі умов ортонормованості (6.5). Помножимо обидві частини рівності (6.9) на  $\psi_{a_i}^*(x)$  і проінтегруємо по  $x$ . З урахуванням (6.5) дістанемо

$$C_{a_i} = \int \psi_{a_i}^*(x) \psi(x) dx. \quad (6.10)$$

Аналогічно

$$C_a = \int \psi_a^*(x) \psi(x) dx.$$

Квадрат модуля функції (6.9) проінтегруємо за всіма значеннями  $x$  і знову використаємо умови (6.5) і (6.6) для інтегралів, які утворюватимуться в правій частині. Врахувавши, що функція  $\psi(x)$  нормована, матимемо

$$\int |\psi(x)|^2 dx = \sum_i |C_{a_i}|^2 + \int |C_a|^2 da = 1. \quad (6.11)$$

Цей вираз називають *рівністю Парсеваля*. Вона визначає повноту системи власних функцій  $\psi_{a_i}(x)$ . *Рівність Парсеваля стверджує, що в розвиненні (6.9) не можуть дорівнювати нулю водночас усі коефіцієнти  $C_{a_i}$  і  $C_a$ , якщо тільки функція  $\psi(x)$  тотожно не дорівнює нулю.*

Підсумувавши викладене вище, сформулюємо теорему.

**ТЕОРЕМА 3.** Система власних функцій лінійного ермітового оператора повна.

Математичне доведення цієї теореми, що ґрунтується на деяких нерозглянутих тут теоремах теорії гільбертових просторів і лінійних операторів, не подаємо.

Кожну повну систему ортонормованих власних функцій можна розглядати як повний базис векторного простору. Власні функції є одиничними векторами цього базису. Умова ортогональності означає, що власні функції лінійно незалежні.

Сформулюємо й доведемо ще одну важливу теорему про власні функції, на яку часто будемо спиратися.

**ТЕОРЕМА 4.** Два оператори  $\hat{A}$  і  $\hat{B}$  мають спільну систему власних функцій тоді й тільки тоді, коли вони комутують:  $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ .

### Доведення

Спочатку розглянемо необхідну умову. Нехай  $\psi_{a_i, b_j}(x)$  буде спільною системою власних функцій операторів  $\hat{A}$  і  $\hat{B}$  для власних значень  $a_i$  і  $b_j$  відповідно. Доведемо, що комутатор  $[\hat{A}, \hat{B}]$  дорівнює нулю. Розглянемо рівняння

$$\begin{aligned}\hat{A}\psi_{a_i, b_j} &= a_i\psi_{a_i, b_j}; \\ \hat{B}\psi_{a_i, b_j} &= b_j\psi_{a_i, b_j}.\end{aligned}$$

Подіємо на перше рівняння оператором  $\hat{B}$ , а на друге — оператором  $\hat{A}$  й віднімемо почленно. Тоді дістанемо

$$(\hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{B})\psi_{a_i, b_j}(x) = 0. \quad (6.12)$$

Оскільки система власних функцій  $\psi_{a_i, b_j}(x)$  повна, то зі співвідношення (6.12) випливає, що для довільної функції  $\psi(x)$  (з інтегровним квадратом модуля)

$$(\hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{B})\psi(x) = 0. \quad (6.13)$$

Справді, запишемо  $\psi(x)$  у вигляді розкладу за функціями  $\psi_{a_i, b_j}(x)$ . Тоді

$$(\hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{B})\psi(x) = \sum_{ij} C_{a_i, b_j} (\hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{B})\psi_{a_i, b_j}(x) = 0.$$

Необхідну умову доведено.

Покажемо справедливості достатньої умови. Нехай комутатор  $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0$ . Доведемо, що оператори  $\hat{A}$  і  $\hat{B}$  мають спільну систему власних функцій. Розглянемо рівняння на власні значення

$$\hat{A}\psi_{a_i}(x) = a_i\psi_{a_i}(x) \quad (6.14)$$

і припустимо, що власне значення  $a_i$  не вироджене. Подіємо на обидві частини рівняння оператором  $\hat{B}$ . Скориставшись умовою комутування  $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ , дістанемо

$$\hat{B}\hat{A}\psi_{a_i}(x) = \hat{A}\hat{B}\psi_{a_i}(x) = a_i\hat{B}\psi_{a_i}(x).$$

Звідси випливає, що  $\hat{B}\psi_{a_i}(x)$  — також власна функція оператора  $\hat{A}$  для власного значення  $a = a_i$ . Оскільки, за припущенням, власне значення  $a_i$  не вироджене, то з точністю до певної сталої  $\hat{B}\psi_{a_i}(x) = b_j\psi_{a_i}(x)$ . Отже,

$$\hat{B}\psi_{a_i}(x) = b_j\psi_{a_i}(x). \quad (6.15)$$

Ми дістали вираз типу рівняння на власні функції і на власні значення для оператора  $\hat{B}$ . З нього й випливає, що  $\psi_{a_i}(x)$  є власною функцією оператора  $\hat{B}$  для власного значення  $b_j$ . У зв'язку з цим біля  $\psi_{a_i}(x)$  запишемо ще й індекс  $b_j$ :  $\psi_{a_i b_j}(x)$ .

Покажемо, що власні функції оператора  $\hat{B}$  також є власними функціями оператора  $\hat{A}$ , якщо комутатор  $[\hat{A}, \hat{B}]$  дорівнює нулю. Нехай  $\psi_{a_1}(x)$  — власна функція оператора  $\hat{A}$  для власного значення  $a_1$ :

$$(\hat{A} - a_1)\psi_{a_1}(x) = 0. \quad (6.16)$$

Розкладемо функцію  $\psi_{a_1}(x)$  за власними функціями  $\varphi_{b_l}(x)$  оператора  $\hat{B}$ ,  $\hat{B}\varphi_{b_l}(x) = b_l\varphi_{b_l}(x)$ :

$$\psi_{a_1}(x) = \sum_l C_l \varphi_{b_l}(x).$$

Подівавши оператором  $\hat{B}$ , знайдемо

$$\hat{B}\psi_{a_1}(x) = \sum_l C_l b_l \varphi_{b_l}(x).$$

Застосувавши до обох частин рівності оператор  $(\hat{A} - a_1)$  і взявши до уваги умову комутації  $(\hat{A} - a_1)\hat{B} = \hat{B}(\hat{A} - a_1)$ , матимемо

$$\hat{B}(\hat{A} - a_1)\psi_{a_1}(x) = \sum_l C_l b_l (\hat{A} - a_1)\varphi_{b_l}(x).$$

Зіставивши цю рівність з (6.16), переконуємося в єдиній можливості, яка може задовольнятися для однієї функції  $\varphi_{b_i}(x)$  або для кількох  $\varphi_{b_i}(x), \varphi_{b_j}(x), \dots, \varphi_{b_l}(x)$ :

$$(\hat{A} - a_1)\varphi_{b_l}(x) = 0.$$

Отже,  $\varphi_{b_l}(x)$  також є власною функцією оператора  $\hat{A}$  для власного значення  $a_1$ . Звідси видно, що має місце виродження: власне значення  $a_1$  стає виродженим і йому може відповідати кілька функцій  $\varphi_{b_l}(x)$ .

## ВЛАСНІ, ЧИСТІ Й МІШАНІ СТАНИ КВАНТОВИХ СИСТЕМ

Ще раз розглянемо поняття стану в квантовій теорії і проблеми вимірювання спостережуваних величин. Насамперед з'ясуємо фізичний зміст власних функцій і власних значень ермітових операторів, поставлених у відповідність із постулатами квантової механіки динамічним фізичним величинам. Дамо означення.

**Означення.** Стани  $\psi(x, t)$  квантової системи, в яких дисперсія вимірювання спостережуваної фізичної величини  $A(x, t)$  дорівнює нулю, називають власними станами цієї величини.

Рівність нулю дисперсії вимірювань означає, що при вимірюванні фізичної величини  $A(x, t)$  у кожній системі квантового ансамблю діставатимемо одне й те саме значення спостережуваної величини, скажімо  $a_i$ . Це також означає, що щільність розподілу ймовірності, схематично зображена на рис. 7, матиме специфічну форму. Якщо можливі спостережувані значення величини  $A(x, t)$  утворюють дискретну множину, то для власних станів розподіл переходить у символ Кронекера:  $w(a) = \delta_{a, a_i}$ . Якщо спостережувані значення динамічної фізичної величини утворюють неперервну множину, то щільність розподілу вироджується у  $\delta$ -функцію:  $w(a) = \delta(a - a_i)$ . Середнє значення спостережуваної величини згідно з формулою (4.16) або (4.17) як у першому, так і в другому випадку точно дорівнюватиме значенню  $a_i$ .

Розглянемо тепер власні стани з іншого боку. У власних станах величини  $A(x, t)$  дисперсія вимірювань  $D_A = 0$ . Подивимося, до яких математичних наслідків це приводить. Вираз (4.20) для дисперсії можна записати так:

$$\begin{aligned} D_A &= \int \psi^*(x, t) (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 \psi(x, t) dx = \\ &= \int [(\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) \psi(x, t)]^* [(\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) \psi(x, t)] dx = \\ &= \int [(\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) \psi(x, t)]^2 dx. \end{aligned} \quad (7.1)$$

При перетвореннях тут було використано умову ермітовості оператора  $\hat{A}$ . Звідси видно, що дисперсія дорівнюватиме нулю, коли виконуватиметься рівність

$$\hat{A}\psi(x, t) - \langle \hat{A} \rangle \psi(x, t) = 0. \quad (7.2)$$

А це є не що інше, як рівняння на власні функції та власні значення оператора  $\hat{A}$ . Щоразу, коли величина  $A(x, t)$  вимірюється у власному стані  $\psi_{a_i}(x, t)$ , дістанемо одне й те саме фіксоване значення  $a_i$ . Середнє  $\langle A \rangle$ , знайдене із серії вимірювань фізичної величини  $A(x, t)$ , у власному стані  $\psi_{a_i}(x, t)$  також дорівнюватиме  $a_i$ . Величина  $\langle \hat{A} \rangle = a_i$  у рівнянні (7.2) матиме зміст власного значення оператора  $\hat{A}$ . Біля власної функції слід поставити індекс власного значення, яке їй відповідає. Отже, рівняння (7.2), котре є наслідком умови  $D_A = 0$ , набирає вигляду

$$\hat{A}\psi_{a_i}(x, t) = a_i\psi_{a_i}(x, t), \quad (7.3)$$

що є стандартною формою рівнянь на власні функції та власні значення оператора.

Розглянемо тепер загальніший випадок. Нехай маємо квантовий ансамбль, кожна система якого описується хвильовою функцією  $\Psi(x, t)$ . Про функцію  $\Psi(x, t)$  немає жодної додаткової інформації. Виміряємо фізичну величину  $A(x, t)$  у такому ансамблі. Якщо дисперсія вимірювань величини  $A(x, t)$  ненульова, то стан  $\Psi(x, t)$  уже не можна вважати власним станом величини  $A(x, t)$ . При вимірюванні діставатимемо різні значення  $a_i$  спостережуваної величини. Ймовірність визначення того чи іншого значення характеризуватиметься щільністю розподілу ймовірності.

Тут доречно з'ясувати: які ж значення  $a_i$  в принципі можна знайти в експерименті? Зрозуміло, що ці значення  $a_i$  не можуть бути які завгодно. Відповідь підказує обговорений вище випадок квантового ансамблю, кожна з систем якого як результат вимірювання була у власному стані величини  $A(x, t)$ . Там спостережуване значення  $a_i$  збігалось з одним із власних значень, а хвильова функція — з відповідною власною функцією оператора  $\hat{A}$ . Знайдені в експерименті значення  $a_i$  будуть лише такими, які належать до множини власних значень оператора  $\hat{A}$ . Це можна побачити, виходячи з таких міркувань. Система власних функцій  $\psi_{a_i}(x, t)$  повна й ортонормована. Хвильову функцію  $\Psi(x, t)$  можна розкласти за базисом:

$$\Psi(x, t) = \sum_i C_{a_i} \psi_{a_i}(x, t). \quad (7.4)$$

Підставивши розклад (7.4) в означення середнього значення величини  $A(x, t)$  у стані  $\Psi(x, t)$ , дістанемо

$$\langle \hat{A} \rangle = \int \Psi^*(x, t) \hat{A} \Psi(x, t) = \sum_i a_i |C_{a_i}|^2. \quad (7.5)$$

Суму за цією формулою знаходимо за всіма можливими значеннями дискретного спектра оператора  $\hat{A}$ . Якщо спектр має ще й неперервну частину, то середнє значення визначатимемо так:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_i a_i |C_{a_i}|^2 + \int a |C_a|^2. \quad (7.6)$$

Вирази (7.5) і (7.6) мають глибокий фізичний зміст. Із принципу суперпозиції випливає:  $|C_{a_i}|^2$  означає ймовірність того, що стан  $\Psi(x, t)$  збігатиметься з  $\psi_{a_i}(x, t)$ . Правильно було б сказати так: величини  $|C_{a_i}|^2$  — ймовірність того, що при вимірюванні фізичної величини  $A(x, t)$  буде виявлено, що стан  $\Psi(x, t)$  збігатиметься з власним станом  $\psi_{a_i}(x, t)$ , а значення спостережуваної величини дорівнюватиме  $a_i$ . Отже, стан  $\Psi(x, t)$  є сумішшю власних станів. Тому власні стани часто ще називають *чистими*, а стани, які є суперпозицією чистих, — *мішаними*.

Тепер кілька зауважень щодо процесу вимірювання величин. Нехай система перебуватиме в деякому стані  $\Psi(x, t)$ , в якому вимірюють величини  $A(x, t)$ . Припустимо, що в цьому стані було експериментально знайдено значення  $a$  величини  $A(x, t)$ . В якому стані після такого одноразового акту вимірювання перебуватиме квантова система? У відповідь на це запитання П. Дірак сформулював таке твердження: *якщо під час вимірювання динамічної фізичної величини  $A$  в експерименті добуто результат  $a$ , то відразу після експерименту квантова система перебуватиме в стані, котрий описується відповідною власною функцією  $\psi_a(x, t)$  оператора  $\hat{A}$ .*

Це твердження, що є одним із основних принципів квантової теорії, називають *проекційним постулатом*. Отже, з нього випливає, що при вимірюванні величини  $A$  в квантовому ансамблі кожна із систем цього ансамблю після експерименту перебуватиме у власних станах фізичної величини  $A$ .

Припустимо тепер, що є квантовий ансамбль систем, кожна з яких перебуває в стані  $\Psi(x, t)$ . Нехай вимірювання величини  $A(x, t)$  над ансамблем дало одне й те саме значення. Отже, стан  $\Psi(x, t)$  є власним станом  $\psi_a(x, t)$  динамічної величини  $A$ . Кожна із систем ансамблю після експерименту залишиться в тому самому стані. Нехай тепер у цьому ансамблі треба виміряти спостережуване значення іншої динамічної величини  $B(x, t)$ . Для цього необхідно використати вже інший вимірювальний пристрій. При вимірюванні величини  $B(x, t)$  можуть виникнути дві принципово різні можливості.

1. Вимірювання величини  $B(x, t)$  дає один і той самий результат, скажімо  $b$ , для кожної з  $N$  систем квантового ансамблю, тобто вимі-



рювання виконується з дисперсією  $D_B = 0$ . Це означає також, що стан  $\psi_a(x, t)$  так само є власним станом фізичної величини  $B(x, t)$ . Маємо

$$\hat{B}\psi_{a,b}(x, t) = b\psi_{a,b}(x, t). \quad (7.7)$$

Хвильову функцію квантової системи тепер слід ідентифікувати двома індексами  $a$  і  $b$ . Отже, оператори  $\hat{A}$  і  $\hat{B}$  мають спільну систему власних функцій  $\psi_{a,b}(x, t)$ . Згідно з теоремою 4 ці оператори комутивні:  $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ .

Підсумовуючи, сформулюємо таке твердження: *в певному квантовому стані кожну з двох або більше динамічних фізичних величин можна виміряти з дисперсією, яка дорівнює нулю лише тоді, коли оператори, що поставлені у відповідність цим величинам, комутивні, а стан системи є власним станом для кожної з цих величин.*

2. Вимірювання величини  $B(x, t)$  дає різні результати для кожної системи квантового ансамблю. Тепер дисперсія вимірювань  $D_B$  ненульова. Стан  $\psi_a(x, t)$  не є власним станом фізичної величини  $B(x, t)$ , і відповідно оператори  $\hat{A}$  і  $\hat{B}$  не є комутивними:  $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$ .

Запишемо рівняння на власні значення й власні функції оператора  $\hat{B}$ :

$$\hat{B}\varphi_{b_i}(x, t) = b_i\varphi_{b_i}(x, t).$$

Спостережувані в експерименті значення величини  $B(x, t)$  збігатимуться з власними значеннями  $b_i$ , а кожна система ансамблю після вимірювання перебуватиме в стані  $\varphi_{b_i}(x, t)$ . Хвильову функцію  $\psi_a(x, t)$  можна розкласти за повною системою власних функцій оператора  $\hat{B}$ :

$$\psi_a(x, t) = \sum_i C_{a,b_i}\varphi_{b_i}(x, t). \quad (7.8)$$

Тоді середнє значення величини  $B(x, t)$  обчислюється так:

$$\langle \hat{B} \rangle = \sum_i b_i |C_{a,b_i}|^2. \quad (7.9)$$

Ця формула має такий самий зміст, що й (7.5).

Тепер можна зробити такий висновок: *якщо стан  $\psi(x, t)$  є чистим станом фізичної величини  $A(x, t)$ , то для іншої фізичної величини  $B(x, t)$  цей стан буде мішаним, якщо тільки оператори  $\hat{A}$  і  $\hat{B}$ , поставлені у відповідність цим фізичним величинам, некомутивні.* Це є важливою специфікою квантового ансамблю, коли характеристики стану залежать від того, яка динамічна функція вимірюється, а також від послідовності вимірювання різних величин.

## ПОВНИЙ ОПИС СИСТЕМИ

Як уже зазначалося, в процесі вимірювань знаходять не лише середні значення фізичних величин, а й їх дисперсію. Для кожної фізичної величини існує система власних станів, в яких її вимірюють із дисперсією, що дорівнює нулю. Власні стани описуються функціями, що є власними функціями оператора певної фізичної величини.

У власному стані  $\psi_a(x)$  величину  $A(x)$  вимірюємо з дисперсією, яка дорівнює нулю. В стані  $\psi_a(x)$  можна вимірювати всі інші фізичні величини. Але з дисперсією, що дорівнює нулю, вимірюються лише ті, оператори яких комутовують з оператором  $\hat{A}$ .

Розглянемо квантову систему в певному стані. Нехай  $A(x, t)$ ,  $B(x, t)$ ,  $C(x, t)$  і т. д. — динамічні фізичні величини, характерні для цієї квантової системи, яким поставлені у відповідність комутивні ермітові оператори  $\hat{A}$ ,  $\hat{B}$  і  $\hat{C}$ .

Припустимо, що згадані фізичні величини — спостережувані у викладеному вище розумінні. Виявляється, що можна сконструювати безліч динамічних фізичних величин з комутивними операторами, які, в принципі, можна спостерігати. Наприклад, для квантової частинки, котра здійснює одновимірний рух, такими спостережуваними величинами можуть бути імпульс  $p$ , кінетична енергія  $T = p^2/m$  чи будь-яка довільна дійсна аналітична функція від імпульсу  $f(p)$ . Із цього прикладу видно, що занадто велике число спостережуваних фізичних величин такого типу не дає принципово нової інформації про стан квантової системи. Можна поставити питання про мінімальне число динамічних величин, зображених комутивними операторами, вимірювання яких повністю й однозначно характеризує стан квантової системи. Дамо означення.

**Означення.** Сукупність усіх незалежних фізичних величин, які можна визначити в одному вимірюванні з дисперсією, що дорівнює нулю, називають повним описом. Множину комутивних операторів, поставлених у відповідність цим величинам, називають повною системою комутивних спостережуваних величин.

Виявляється, що кількість операторів повної системи збігається з числом ступенів вільності.

З наведеного вище прикладу вільної частинки видно, що питання про те, які саме фізичні величини слід обирати для повного опису, є

фізичним, а не математичним. З'ясувати, набір яких комутуваних операторів утворює повну систему й які саме оператори мають входити до цього набору, можна лише вдаючися до фізичних аргументів.

Розглянемо сукупність трьох незалежних ермітових операторів  $\hat{A}$ ,  $\hat{B}$  і  $\hat{C}$ , що комутують між собою:

$$\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0; \quad \hat{A}\hat{C} - \hat{C}\hat{A} = 0; \quad \hat{B}\hat{C} - \hat{C}\hat{B} = 0.$$

Припустимо, що ці оператори утворюють повну систему комутуваних спостережуваних. Кожний з операторів  $\hat{A}$ ,  $\hat{B}$ ,  $\hat{C}$  має свій спектр — систему власних значень

$$a_1, a_2, \dots, a_i, \dots;$$

$$b_1, b_2, \dots, b_i, \dots;$$

$$c_1, c_2, \dots, c_i, \dots$$

Спектр — єдина множина можливих значень даної фізичної величини, які можна виявити в експерименті під час вимірювання цієї величини. Оператори  $\hat{A}$ ,  $\hat{B}$ ,  $\hat{C}$  мають спільну систему власних функцій

$$\psi_{a_i b_j c_l}(x).$$

Якщо задати лише власне значення  $a = a_1$ , то стан, взагалі, не буде повністю визначений, бо даному  $a_1$  може відповідати кілька функцій із різними  $b$  і  $c$ , тобто кілька станів з одним і тим самим  $a = a_i$ , але з різними  $b$  і  $c$ . Кажуть, що при заданому  $a_i$  маємо виродження за  $b$  і  $c$ . Воно зменшується, якщо покласти  $a = a_i$  і  $b = b_j$ . Виродження не буде, якщо взяти  $a = a_i$ ,  $b = b_j$  і  $c = c_l$ , і тоді опис стану буде повним.

Отже, при повному описі кожному стану відповідає одна-єдина хвильова функція. Множину власних значень  $\{a_i\}$ ,  $\{b_j\}$  і  $\{c_l\}$ , які однозначно характеризують стан квантової системи, називають *квантовими числами*.

## 9

### СПІВВІДНОШЕННЯ НЕВИЗНАЧЕНОСТЕЙ

Нехай задано повний опис стану частинки. Відомий набір незалежних ермітових операторів, які комутують між собою; їх кількість дорівнює числу ступенів вільності частинки. А що можна сказати про інші

фізичні величини, оператори яких не комутують з операторами заданої групи?

Нехай маємо два ермітових оператори  $\hat{F}$  і  $\hat{G}$ , які не комутують між собою. Припустимо, що  $\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} = i\hat{M}$ . Уявну одиницю  $i$  введено для означення ермітовості форми,  $i^+ = -i$ ,  $\hat{M}$  — ермітів оператор. З'ясуємо, з якою мінімальною неточністю можна визначити середні значення  $\langle \hat{F} \rangle$  і  $\langle \hat{G} \rangle$  в тому самому стані  $\psi(x)$ . Принципова відмінність квантової теорії від класичної полягає в тому, що точність визначення  $G$  залежить від точності, з якою визначається  $F$ . Співвідношення, що описує нижню межу взаємних неточностей  $\Delta G$  і  $\Delta F$ , називають співвідношенням невизначеності для величин  $F$  і  $G$ .

Розглянемо стан  $\psi(x)$  і визначимо в ньому квадратичну дисперсію величини, яка описується оператором

$$\hat{W} = \alpha\Delta\hat{F} - i\Delta\hat{G},$$

де  $\Delta\hat{F} = \hat{F} - \langle \hat{F} \rangle$ ,  $\Delta\hat{G} = \hat{G} - \langle \hat{G} \rangle$ ;  $\langle \hat{F} \rangle$  і  $\langle \hat{G} \rangle$  — середні значення фізичних величин  $F$  і  $G$  у стані  $\psi(x)$ ;  $\alpha$  — варіаційний параметр.

За означенням [див. вираз (7.1)], квадратична дисперсія

$$D_W(\alpha) = \int |(\alpha\Delta\hat{F} - i\Delta\hat{G})\psi(x, t)|^2 dx \geq 0. \quad (9.1)$$

Використавши умову ермітовості операторів, матимемо

$$D_W(\alpha) = \int \psi^*(x)(\alpha\Delta\hat{F} + i\Delta\hat{G})(\alpha\Delta\hat{F} - i\Delta\hat{G})\psi(x) dx,$$

або

$$D_W(\alpha) = \alpha^2 D_F + D_G - i\alpha[\langle \Delta\hat{F}\Delta\hat{G} \rangle - \langle \Delta\hat{G}\Delta\hat{F} \rangle].$$

Умови комутування для операторів  $\hat{F}$  і  $\hat{G}$  такі самі, як і для  $\Delta\hat{F}$  і  $\Delta\hat{G}$ , тобто

$$\Delta\hat{F}\Delta\hat{G} - \Delta\hat{G}\Delta\hat{F} = i\hat{M}.$$

Тоді

$$D_W(\alpha) = \alpha^2 D_F + D_G + \alpha\langle \hat{M} \rangle. \quad (9.2)$$

Умовою мінімуму  $D_W(\alpha)$  буде рівняння  $dD_W(\alpha)/d\alpha = 0$ , або  $2\alpha D_F + \langle \hat{M} \rangle = 0$ .

Визначимо  $\alpha$ , при якому  $D_W(\alpha)$  буде мінімальним:

$$\alpha = -\langle \hat{M} \rangle / 2D_F. \quad (9.3)$$

Підставивши його у вираз (9.2), дістанемо

$$D_W(\alpha) = \frac{\langle \hat{M} \rangle^2}{4D_F} + D_G - \frac{\langle \hat{M} \rangle^2}{2D_F} \geq 0.$$

Остаточно запишемо

$$D_F D_G \geq \frac{\langle \hat{M} \rangle^2}{4}. \quad (9.4)$$

Ця загальна нерівність справедлива для двох довільних некомутивних операторів. Для лінійних дисперсій  $\Delta F = \sqrt{2D_F}$  матимемо співвідношення

$$\Delta F \Delta G \geq \langle \hat{M} \rangle. \quad (9.5)$$

Воно стверджує, що чим із меншою точністю визначається одна величина, наприклад  $F$ , тим із більшою точністю визначається інша, в даному прикладі  $G$ . Співвідношення невизначеностей виражає вплив точності вимірювання однієї фізичної величини на точність вимірювання іншої.

Розглянувши, наприклад, оператори імпульсу й координати як два некомутивних оператори, дістанемо співвідношення невизначеності Гайзенберга. Покладемо  $\hat{F} = \hat{x}$ ;  $\hat{G} = \hat{p}_x = -i\hbar d/dx$ . Тоді комутатор  $\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = -i\hbar$ . Отже, оператор  $\hat{M} = \hbar$ , і співвідношення (9.5) набирає вигляду

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar.$$

Таке співвідношення справедливе й для інших пар координат та імпульсів.

## 10

### РЕДУКЦІЯ ХВИЛЬОВИХ ПАКЕТІВ

Нехай фізичній величині  $A$  відповідають ермітові оператор  $\hat{A}$ , повна ортонормована система власних функцій  $\psi_a(x)$  і множина власних значень  $\{a\}$ . Нехай певним фізичним величинам відповідають ермітові оператори  $\hat{B}$  і  $\hat{C}$ , які комутовують з  $\hat{A}$ . Тоді загалом власні значення  $a$  будуть виродженими. Оператори  $\hat{A}$ ,  $\hat{B}$  і  $\hat{C}$  матимуть спільну систему власних функцій. Кожна з цих функцій, зокрема  $\psi_{abc}(x)$ , буде власною функцією всіх трьох операторів для певних власних значень, наприклад  $a = a_1$ ,  $b = b_1$ ,  $c = c_1$ . Довільний стан  $\psi(x)$  можна розкласти за цією системою власних функцій:

$$\psi(x) = \sum_{abc} C_{abc} \psi_{abc}(x).$$

Причому в експерименті знаходять не самі коефіцієнти розкладу  $C_{abc}$ , а  $|C_{abc}|^2$  — щільність імовірності.

Нехай у процесі вимірювання величини  $A$  знайдено значення  $a = a_i$ . Це означає, що після вимірювання квантова система має певну фізичну величину  $A$ , яка дорівнює  $a_i$ , і її хвильовою функцією буде вже не суперпозиція  $\psi_{abc}$  за всіма значеннями  $a, b, c$ , а лише суперпозиція функцій за  $b$  і  $c$  при заданому  $a = a_i$ , тобто

$$\psi_{a_i}(x) = \sum_{bc} C_{a_i bc} \psi_{a_i bc}(x).$$

Кажуть, що в результаті вимірювання відбулася редукція квантового стану. Повторне вимірювання величини  $A$  не призведе до дальшої редукції, проте це станеться при вимірюванні  $B$ , а згодом і  $C$ . У результаті функція  $\psi(x)$  набере певного значення  $\psi_{a_i b_j c_l}(x)$ , яке збігатиметься з власною функцією операторів  $\hat{A}$ ,  $\hat{B}$  і  $\hat{C}$ . Отже, в процесі вимірювання величин  $A, B, C$  функція  $\psi(x)$  редукується у функцію  $\psi_{a_i b_j c_l}(x)$ . Продовживши вимірювання  $A, B, C$  в цьому стані, дістанемо ті самі результати  $a_i, b_j$  і  $c_l$ . Тому вимірювання величин  $A, B$  і  $C$  у стані  $\psi_{a_i b_j c_l}(x)$  називають *оборотними*. Знаючи власні значення  $a_i, b_j$  і  $c_l$ , можна написати хвильову функцію стану  $\psi_{a_i b_j c_l}(x)$ , в якому їх вимірювали. Навпаки, процес вимірювання, внаслідок якого настала редукція  $\psi(x)$  у  $\psi_{a_i b_j c_l}(x)$ , називають *необоротним*.

За результатами вимірювань не можна відтворити початкову хвильову функцію  $\psi(x)$ , бо дістанемо не коефіцієнти  $C_{abc}$ , за якими можна визначити функцію  $\psi(x)$ , а ймовірності  $|C_{abc}|^2$ , яких, проте, достатньо, щоб дістати середні значення всіх фізичних величин у стані  $\psi(x)$ .

Припустимо тепер, що в стані  $\psi_{a_i b_j c_l}(x)$  вимірюють величину  $F$ , оператор якої комутує з операторами  $\hat{A}$ ,  $\hat{B}$  і  $\hat{C}$ . Тоді настає редукція стану  $\psi_{a_i b_j c_l}(x)$ , як це відбулося з  $\psi(x)$ . Новий стан, в котрий перейде частинка внаслідок цього вимірювання, можна однозначно визначити, якщо оператор  $\hat{F}$  входить до повного набору комутативних операторів, які дають повний опис системи.

## 11

## МІНІМІЗУЮЧІ ПАКЕТИ

Фізичні величини  $F$  і  $G$ , оператори яких  $\hat{F}$  і  $\hat{G}$  не комутують між собою ( $\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} = i\hat{M}$ ), можна вимірювати одночасно з точностями,

що пов'язані співвідношенням невизначеності (9.5). На скільки добуток  $\Delta F \Delta G$  більший за  $\langle \hat{M} \rangle$ , залежить від того, в якому стані  $\psi(x)$  перебуває система. Стани, для яких добуток  $\Delta F \Delta G$  мінімальний, тобто  $\Delta F \Delta G = \langle \hat{M} \rangle$ , називають мінімізуючими пакетами величин  $F$  і  $G$ .

Знайдемо, наприклад, форму мінімізуючого пакета для координати  $x$  і спряженого з нею імпульсу  $p_x$ :

$$D_x D_{p_x} = \frac{\hbar^2}{4}. \quad (11.1)$$

На підставі формули (9.1), визначивши  $\alpha$  за (9.3),  $\alpha = \langle \hbar \rangle / 2D_x$ , при  $D_x = \langle \hat{x}^2 \rangle - \langle \hat{x} \rangle^2$  дістанемо

$$\int \left| \left( \frac{\hbar}{2D_x} \Delta \hat{x} - i \Delta \hat{p}_x \right) \psi(x) \right|^2 dx = 0,$$

звідки

$$\left\{ -\frac{\hbar}{2D_x} (\hat{x} - \langle \hat{x} \rangle) - i (\hat{p}_x - \langle \hat{p}_x \rangle) \right\} \psi(x) = 0.$$

Припустивши заради спрощення, що  $\langle \hat{p}_x \rangle = \langle \hat{x} \rangle = 0$ , матимемо диференціальне рівняння

$$-\frac{d}{dx} \psi(x) - \frac{x}{2D_x} \psi(x) = 0,$$

загальний розв'язок якого записується у вигляді  $\psi(x) = C e^{-x^2/2D_x}$ . Сталу  $C$  визначають з умов нормування

$$\int |\psi(x)|^2 dx = C^2 \sqrt{2D_x \pi} = 1,$$

звідки

$$C = (2D_x \pi)^{-1/4}.$$

Отже, мінімізуючий пакет для імпульсів і координат описується функцією

$$\psi_{\min}(x) = (2D_x \pi)^{-1/4} \exp\{-x^2/2D_x\}.$$

Як бачимо, це гауссова крива. Точки, де ордината  $|\psi_{\min}(x)|^2$  в  $e$  разів менша від максимального значення, мають такі абсциси:  $x_1 = -\sqrt{2D_x}$  і  $x_2 = \sqrt{2D_x}$ . Півширину щільності розподілу ймовірності  $|\psi_{\min}(x)|^2$ , яка дорівнює  $\Delta x = \sqrt{2D_x}$ , називають дисперсією (лінійною) величини  $x$ .

## ЕВОЛЮЦІЯ СТАНІВ ІЗ ЧАСОМ

Розглянемо другу групу постулатів квантової теорії, що описують причинний зв'язок між подіями в мікросвіті. Спинимось на еволюції квантових станів із часом.

Рух мікрочастинок підпорядкований закономірностям, що якісно відрізняються від законів класичної механіки. Вони впливають із хвильової природи квантових частинок.

Рівняння, що описує еволюцію станів, постулюється. Воно повинно мати такі три основні в л а с т и в о с т і:

1) бути лінійним, щоб його розв'язки задовольняли принцип суперпозиції;  
2) його коефіцієнти не можуть залежати від параметрів, які описують певний окремий вид руху, наприклад від імпульсу частинки, в протилежному разі розв'язком рівняння була б хвильова функція з певним імпульсом.

Суперпозиція ж хвиль із різними імпульсами не була б розв'язком рівняння. Коефіцієнти рівняння мають містити лише універсальні параметри, такі як  $h$ ,  $m$ ,  $e$ , що визначають природу об'єкта;

3) бути інваріантним відносно перетворень координат у просторі й часі. З цього погляду рівняння руху квантової механіки поділяють на нерелятивістські й релятивістські. Форма перших впливає з умов інваріантності відносно перетворень Галілея. Швидкість перебігу процесів, які описуються такими рівняннями, набагато менша від швидкості світла. Релятивістські рівняння інваріантні відносно перетворень Лоренца й описують швидкі процеси.



## ХВИЛЬОВЕ РІВНЯННЯ

Виходячи з наведених вище умов, сформулюємо такий постулат.

**ПОСТУЛАТ 3.** Еволюція стану з часом у квантовій теорії описується хвильовим рівнянням Шредінгера

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \hat{H}(x, t) \psi(x, t), \quad (12.1)$$

де  $\hat{H}(x, t)$  — оператор Гамільтона, який будується за викладеною в гл. 2 схемою з класичної функції Гамільтона;  $x$  — сукупність незалежних змінних.

Оператор Гамільтона для однієї частинки, що має три ступені вільності й рухається в потенціальному полі  $V(x, y, z, t)$ , набуває вигляду

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x, y, z, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(x, y, z, t),$$

а хвильове рівняння таке:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, y, z, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(x, y, z, t) + V(x, y, z, t) \psi(x, y, z, t). \quad (12.2)$$

Далі замість сукупності трьох декартових координат  $x, y, z$  використовуватимемо радіус-вектор  $\mathbf{r}$ .

Тут варто згадати, як Е. Шредінгер уперше вивів рівняння, котре згодом було названо його іменем. Виходячи з постулату де Бройля про плоску хвилю

$$\psi(\mathbf{r}, t) = C \exp\left(\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r} - Et)\right),$$

яка ставиться у відповідність вільній частинці, Е. Шредінгер записав класичне співвідношення між енергією частинки та імпульсом  $E = \mathbf{p}^2/2m$  у вигляді такої тотожності:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}, t). \quad (12.3)$$

У правій частині її на функцію  $\psi(\mathbf{r}, t)$  діє оператор  $\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$ , який становить оператор Гамільтона вільної частинки. Отже, тотожність (12.3) є окремим випадком рівняння (12.2) для вільної частинки.

Так само можна вивести рівняння Шредінгера для частинки, що рухається в постійному в часі й у просторі потенціальному полі. Однак, коли поле неоднорідне в просторі й змінне в часі, то рівняння Шредінгера слід постулювати. Зазначимо, що в квантовій теорії розглядаються також системи, які не мають класичного аналога. Рівняння Шредінгера (12.1) справедливе й для опису часової динаміки таких систем.

Розв'язком хвильового рівняння є хвильова функція. З урахуванням змісту останньої на розв'язки накладаються умови однозначності, обмеженості та неперервності й, крім того, ще й неперервної диференційовності по координатах.

Квадрат модуля хвильової функції має зміст щільності ймовірності. Звичайно, ймовірність певної конфігурації змінюється з часом. Проте *ймовірність достовірної події завжди має дорівнювати одиниці*. Сформульоване твердження виражає закон збереження в квантовій теорії, еквівалентний класичному закону збереження маси або заряду. Маємо

$$\frac{d}{dt} \int \psi^*(\mathbf{r}, t)\psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = 0. \quad (12.4)$$

Перенесемо дію похідної по часу на підінтегральний вираз. Похідна від комплексно спряженої функції  $\frac{\partial \psi^*(\mathbf{r}, t)}{\partial t}$  задовольняє очевидну умову

$$\frac{\partial \psi^*}{\partial t} = \left( \frac{\partial \psi}{\partial t} \right)^* = \left( \frac{\partial \psi}{\partial t} \right)^+. \quad (12.5)$$

Підставивши у вираз (12.4) хвильове рівняння, матимемо

$$\int \frac{\partial}{\partial t} (\psi^* \psi) d\mathbf{r} = \int \left[ \left( \frac{1}{i\hbar} \hat{H} \psi \right)^* \psi + \psi^* \left( \frac{1}{i\hbar} \hat{H} \psi \right) \right] d\mathbf{r}. \quad (12.6)$$

Використавши умову ермітовості гамільтоніана  $\hat{H}^+ = \hat{H}$ , а також рівність  $\left( \frac{1}{i\hbar} \right)^* = -\frac{1}{i\hbar}$ , дістанемо

$$\frac{d}{dt} \int \psi^*(\mathbf{r}, t)\psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \frac{1}{i\hbar} \int (\psi^* \hat{H} \psi - \psi^* \hat{H} \psi) d\mathbf{r} = 0, \quad (12.7)$$

що завдяки постулату (12.1) доводить справедливість загального твердження (12.4) про збереження в часі ймовірності достовірної події. Це *інтегральна форма закону збереження*.

Інша форма — *локальний* закон збереження щільності ймовірності. У формулу (12.6) підставимо явний вираз для гамільтоніана

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m}\Delta + V(\mathbf{r}, t).$$

Оператор потенціальної енергії  $V(\mathbf{r}, t)$  є ермітовим оператором:  $V(\mathbf{r}, t) = V^*(\mathbf{r}, t)$ . Його дія в просторі  $L_2(R^3)$  зводиться до множення на функцію  $\psi(\mathbf{r}, t)$ . Маємо також операторне співвідношення

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\right)^+ = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta,$$

яке виражає умову ермітовості оператора кінетичної енергії. Тому

$$\begin{aligned} & \int \left[ \left( \frac{1}{i\hbar} \hat{H} \psi \right)^* \psi + \psi^* \left( \frac{1}{i\hbar} \hat{H} \psi \right) \right] d\mathbf{r} = \\ & = \frac{1}{i\hbar} \int \left[ \psi^* \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right) \psi - \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi^* \right) \psi \right] d\mathbf{r} = \\ & = -\frac{1}{2m} \int \operatorname{div} [\psi^* \hat{\mathbf{p}} \psi - (\hat{\mathbf{p}} \psi^*) \psi] d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (12.8)$$

Щільність імовірності позначимо через  $\rho(\mathbf{r}, t)$ :

$$\rho(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2, \quad (12.9)$$

а щільність потоку ймовірності як

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2m} (\psi^* \hat{\mathbf{p}} \psi - (\hat{\mathbf{p}} \psi^*) \psi), \quad (12.10)$$

де  $\hat{\mathbf{p}}$  — оператор імпульсу.

Тоді вираз (12.6) запишемо у вигляді рівності

$$\int \left( \frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \right) d\mathbf{r} = 0, \quad (12.11)$$

справедливої для довільного стану  $\psi(\mathbf{r}, t)$ . Тому рівність (12.11) виконуватиметься лише за умови, що підінтегральний вираз дорівнюватиме нулю. Звідси й випливає рівняння неперервності

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (12.12)$$

Проінтегруємо праву й ліву частини рівняння (12.12) по певному об'єму  $V$ , обмеженому поверхнею  $S$ , і скористаємося теоремою Гаусса—Остроградського:

$$\frac{d}{dt} \int \rho(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \int j_n dS. \quad (12.13)$$

У правій частині рівняння маємо інтеграл по поверхні  $S$ ; величина  $j_n$  — складова потоку  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ , нормальна до поверхні  $S$ . Швидкість, з якою змінюється ймовірність перебування частинки в об'ємі  $V$  у стані  $\psi(\mathbf{r}, t)$ , дорівнює потоку  $j_n$  крізь поверхню  $S$ , що обмежує об'єм  $V$ .

Замість щільності ймовірності часто розглядають густину заряду. Тоді  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$  відповідно матиме зміст густини електричного струму.

## 13

### СТАЦІОНАРНІ СТАНИ

*Стани фізичної системи, енергія яких не змінюється з часом, називають стаціонарними.*

Гамільтоніан такої системи не залежить від часу. У хвильовому рівнянні в цьому разі змінні відокремлюються, й воно розпадається на два рівняння, одне з яких залежить від часу, а інше — тільки від координат. Щоб показати це, розглянемо хвильове рівняння

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \hat{H}(x) \psi(x, t),$$

в якому гамільтоніан  $\hat{H}(x)$  явно не залежить від часу;  $x$  — сукупність незалежних динамічних змінних.

Розв'язок шукаємо у вигляді добутку:

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

В рівнянні змінні відокремлюються:

$$\frac{i\hbar}{\varphi(t)} \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} = \frac{1}{\psi(x)} \hat{H}(x) \psi(x). \quad (13.1)$$

З огляду на довільність значень  $t$  і  $x$  рівність (13.1) можлива тільки за умови, що обидві її частини дорівнюють одній і тій самій сталій.

Позначимо її символом  $E$ . Ця стала має розмірність енергії. Замість одного хвильового рівняння Шредінгера дістаємо два рівняння

$$i\hbar \frac{\partial \varphi_E}{\partial t} = E\varphi_E(t); \quad (13.2)$$

$$\hat{H}\psi_E(x) = E\psi_E(x). \quad (13.3)$$

Рівняння (13.2) має розв'язок

$$\varphi_E(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}. \quad (13.4)$$

Щоб повністю визначити хвильову функцію, треба ще розв'язати рівняння (13.3). Якби це вдалося, то хвильова функція була б повністю відома і її можна було б записати у вигляді

$$\psi(x, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\psi_E(x). \quad (13.5)$$

Отже, для стаціонарного стану замість хвильового рівняння ми дістали рівняння (13.3), яке називають *стаціонарним рівнянням Шредінгера*. Воно має стандартну форму рівняння на власні функції і на власні значення лінійного ермітового оператора, а саме оператора Гамільтона. Параметр  $E$  має зміст власного значення оператора Гамільтона. Множина значень  $E$  утворює спектр енергії, тобто сукупність усіх значень енергії, яких може набирати фізичний об'єкт, що характеризується гамільтоніаном  $\hat{H}(x)$ .

Що ж до рівняння (13.2), то воно є рівнянням на власні функції і на власні значення оператора  $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ . Оскільки власними значеннями цього рівняння є значення енергії  $E$ , то оператор

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} = \hat{E}(t) \quad (13.6)$$

можна вважати оператором енергії в  $t$ -зображенні, а функції  $\varphi_E(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$  — його власними функціями, які залежать від часу. Ситуація, подібна до випадку оператора імпульсу, заданого в координатному зображенні.

Розглядаючи  $\hat{E}(t)$  як оператор, заданий на множині змінних  $t$ , маємо комутатор

$$\hat{E}t - t\hat{E} = i\hbar. \quad (13.7)$$

Скориставшись формулою (9.4), дістанемо співвідношення невизначеності для енергії та часу

$$D_E D_t \geq \frac{\hbar^2}{4}, \quad (13.8)$$

з якого видно, що для точного визначення енергії потрібний дуже тривалий час вимірювання.

Стаціонарним станам притаманні специфічні властивості. Розглянемо деякі з них.

1. Щільність імовірності в стаціонарному стані  $\psi(x, t)$  не залежить від часу. Справді, з формули (13.5) маємо

$$|\psi(x, t)|^2 = |\psi_E(x)|^2. \quad (13.9)$$

2. Середнє значення фізичної величини, зображеної незалежним від часу оператором  $\hat{A}$ , в стаціонарному стані  $\psi(x, t)$  не залежить від часу:

$$\langle \hat{A} \rangle = \int \psi^*(x, t) \hat{A} \psi(x, t) dx = \int \psi_E^*(x) \hat{A}(x) \psi_E(x) dx. \quad (13.10)$$

Формули (13.9) і (13.10) справедливі, оскільки фазові множники  $e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$  і  $e^{\frac{i}{\hbar}Et}$  взаємно знищуються.

3. Імовірність визначення в експерименті певного значення фізичної величини  $B$  у стаціонарному стані не залежить від часу. Справді, ймовірність появи в стаціонарному стані  $\psi(x, t)$  певного значення фізичної величини  $B$ , якій відповідає ермітів оператор  $\hat{B}$ , визначається системою власних функцій  $\varphi_{b_i}(x)$  і множиною власних значень  $b_i$ . У розкладі

$$\psi_E(x, t) = \sum_i \tilde{C}_{b_i}(t) \varphi_{b_i}(x)$$

коефіцієнти  $|\tilde{C}_{b_i}(t)|^2$  саме і є шуканими ймовірностями. За правилами оберненого Фур'є-переходу знаходимо

$$\begin{aligned} |\tilde{C}_{b_i}(t)|^2 &= \left| \int \psi(x, t) \varphi_{b_i}(x) dx \right|^2 = \left| \int e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \psi_E(x) \varphi_{b_i}(x) dx \right|^2 = \\ &= \left| \int \psi_E(x) \varphi_{b_i}(x) dx \right|^2 = |C_{b_i}|^2. \end{aligned}$$

Тут коефіцієнти  $C_{b_i}$  явно не залежать від часу. Отже, в стаціонарному стані

$$\psi_E(x, t) = \psi_E(x) e^{-\frac{i}{\hbar}Et},$$

а коефіцієнти:

$$\tilde{C}_{b_i}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et} C_{b_i}.$$

## КВАНТОВІ ДУЖКИ ПУАССОНА

У п. 12 наведено хвильове рівняння  $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi$ , яке описує еволюцію хвильової функції з часом. Розглянемо тепер рівняння, що визначають еволюцію з часом середніх значень.

Як відомо, кожній фізичній величині  $F(x, t)$  відповідає ермітів оператор  $\hat{F}(x, t)$ , а еволюція цієї величини з часом описується оператором повної похідної  $d\hat{F}/dt$ .

Значення величини  $F(x, t)$  у стані  $\psi(x, t)$  дорівнює середньому значенню від оператора  $\hat{F}$ :

$$\langle \hat{F} \rangle = \int \psi^*(x, t) \hat{F}(x, t) \psi(x, t) dx,$$

а значенню похідної  $\frac{dF}{dt}$  фізичної величини в стані  $\psi(x, t)$  відповідає середнє значення повної похідної від оператора:

$$\left\langle \frac{d\hat{F}}{dt} \right\rangle = \int \psi^*(x, t) \frac{d\hat{F}}{dt}(x, t) \psi(x, t) dx.$$

Отже, для повної похідної фізичної величини  $F(x, t)$  по часу можна записати два рівноцінних співвідношення

$$\frac{dF}{dt} = \left\langle \frac{d\hat{F}}{dt} \right\rangle \quad \text{або} \quad \frac{dF}{dt} = \frac{d}{dt} \langle \hat{F} \rangle.$$

Звідси випливає, що похідна від середнього значення оператора дорівнює середньому значенню повної похідної від оператора:

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{F} \rangle = \left\langle \frac{d\hat{F}}{dt} \right\rangle. \quad (14.1)$$

Розглянемо тепер еволюцію середніх значень і знайдемо оператор похідної по часу  $t$ . Запишемо явний вираз для середнього  $\langle \hat{F} \rangle$ :

$$\frac{d}{dt} \int \psi^*(x, t) \hat{F} \psi(x, t) dx = \int \left[ \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \hat{F} \psi + \psi^* \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \psi + \psi^* \hat{F} \frac{\partial \psi}{\partial t} \right] dx.$$

Із хвильових рівнянь

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(x, t) \quad \text{та} \quad -i\hbar \frac{\partial \psi^*(x, t)}{\partial t} = (\hat{H} \psi(x, t))^*$$

маємо

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{F} \rangle = \int \psi^*(x, t) \left\{ \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} (\hat{F} \hat{H} - \hat{H} \hat{F}) \right\} \psi(x, t) dx.$$

З іншого боку, ця величина згідно з (14.1) має дорівнювати середньому значенню похідної. Зіставивши відповідні формули, дістанемо вираз для похідної по часу від оператора  $\hat{F}$ :

$$\frac{d\hat{F}}{dt} = \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} (\hat{F} \hat{H} - \hat{H} \hat{F}). \quad (14.2a)$$

Отже, оператор повної похідної по часу матиме вигляд

$$\frac{d}{dt}(\cdot) = \frac{\partial}{\partial t}(\cdot) + \frac{1}{i\hbar} [(\cdot), \hat{H}]. \quad (14.26)$$

Наведемо аналогію з класичної теорії. Еволюція динамічної фізичної величини з часом визначається рівнянням

$$\frac{dF(x, t)}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + \sum_{\alpha} \left\{ \frac{\partial F}{\partial q_{\alpha}} \frac{\partial H}{\partial p_{\alpha}} - \frac{\partial F}{\partial p_{\alpha}} \frac{\partial H}{\partial q_{\alpha}} \right\}, \quad (14.3)$$

де  $q_{\alpha}$ ,  $p_{\alpha}$  —  $\alpha$ -компоненти відповідно координати й імпульсу.

Другий доданок у виразах (14.2a) і (14.3) називають *дужками Пуассона*. Позначимо їх як  $\{\hat{F}, \hat{H}\}$ . Порівнявши вирази (14.2a) і (14.3), побачимо, що квантові дужки Пуассона мають вигляд комутатора

$$\{\hat{F}, \hat{H}\} = \frac{1}{i\hbar} (\hat{F} \hat{H} - \hat{H} \hat{F}). \quad (14.4)$$

Класичні дужки Пуассона виражаються через комбінації похідних:

$$\{F, H\}_{cl} = \sum_{\alpha} \left\{ \frac{\partial F}{\partial q_{\alpha}} \frac{\partial H}{\partial p_{\alpha}} - \frac{\partial F}{\partial p_{\alpha}} \frac{\partial H}{\partial q_{\alpha}} \right\}.$$

Для підтвердження того, що вираз (14.4) справді є квантовими дужками Пуассона, наведемо деякі їхні властивості, які відповідають властивостям класичних дужок Пуассона:



1) комутативність

$$\begin{aligned} \{\hat{F}, \hat{H}\} &= -\{\hat{H}, \hat{F}\}, \\ \{\hat{F}, \text{const}\} &= 0; \end{aligned} \quad (14.5)$$

2) адитивність

$$\{\hat{F}_1 + \hat{F}_2, \hat{H}\} = \{\hat{F}_1, \hat{H}\} + \{\hat{F}_2, \hat{H}\}; \quad (14.6)$$

3) дистрибутивність

$$\{\hat{F}_1 \hat{F}_2, \hat{H}\} = \hat{F}_1 \{\hat{F}_2, \hat{H}\} + \{\hat{F}_1, \hat{H}\} \hat{F}_2; \quad (14.7)$$

4) циклічність (тотожність Якобі)

$$\{\hat{F}_1 \{\hat{F}_2, \hat{H}\}\} + \{\hat{F}_2 \{\hat{H}, \hat{F}_1\}\} + \{\hat{H} \{\hat{F}_1, \hat{F}_2\}\} = 0. \quad (14.8)$$

Вигляд дужок Пуассона можна визначити не лише з рівнянь еволюції, а й із властивостей (14.5)—(14.8). Зокрема, використавши третю або четверту властивість дужок Пуассона для операторів  $\hat{F} = \hat{F}_1 \hat{F}_2$  і  $\hat{H} = \hat{H}_1 \hat{H}_2$ , переконуємося в справедливості форми  $\{\hat{F}, \hat{H}\} = \text{const}(\hat{F} \hat{H} - \hat{H} \hat{F})$ .

Константу визначаємо з міркувань розмірності та ермітовості. Порівнявши з класичними дужками, побачимо, що розмірність дужок Пуассона —  $[\text{дія}]^{-1}$ . Оскільки найменший квант дії дорівнює  $\hbar$ , то покладемо, що константа дорівнює  $[i\hbar]^{-1}$ . Множник  $i^{-1}$  забезпечує ермітовість. Справді, при цьому виконуватимуться рівності

$$\left(\frac{1}{i\hbar}(\hat{F} \hat{H} - \hat{H} \hat{F})\right)^+ = -\frac{1}{i\hbar}(\hat{H}^+ \hat{F}^+ - \hat{F}^+ \hat{H}^+) = \frac{1}{i\hbar}(\hat{F} \hat{H} - \hat{H} \hat{F}), \quad (14.9)$$

якщо  $\hat{F}$  і  $\hat{H}$  — ермітові оператори. Розмірність кожного доданка як в (14.2а), так і в (14.3) становить  $\frac{[F]}{[t]}$ .

## 15

### ІНТЕГРАЛИ РУХУ

Інтеграли руху дають змогу фундаментально вивчити властивості фізичного об'єкта. За означенням, *фізична величина, яка не змінюється з часом, є інтегралом руху*. Якщо середнє значення оператора  $\hat{F}$  у

стані  $\psi(x, t)$  не залежатиме від часу, то фізичну величину  $F(x, t)$  називатимемо інтегралом руху в стані  $\psi(x, t)$ . За означенням,

$$\frac{d\langle \hat{F} \rangle}{dt} = 0, \quad \text{якщо} \quad \frac{d\hat{F}}{dt} = 0.$$

Із рівності  $d\hat{F}/dt = 0$  випливає, що величина  $F(x, t)$ , яка явно від часу не залежить, буде інтегралом руху за умови

$$[\hat{F}, \hat{H}] = 0.$$

Інакше кажучи, коли оператор  $\hat{F}$ , що відповідає фізичній величині  $F(x, t)$ , не залежить явно від часу й комутує з гамільтоніаном, то  $F(x, t)$  є інтегралом руху. Останнє означає, що оператори  $\hat{F}$  і  $\hat{H}$  мають спільну систему власних функцій.

Отже, хвильова функція є водночас власною функцією тих операторів, які відповідають інтегралам руху. Хвильова функція може складатися з добутку функцій, що є власними функціями операторів інтегралів руху.

Легко показати, що енергія системи, гамільтоніан якої явно від часу не залежить, є інтегралом руху. Справді, в цьому разі

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

тому  $\langle \hat{H} \rangle$  не залежить від часу.

Зазначимо, що коли комутатор  $\hat{H}$  із відповідним оператором дорівнює нулю, то це означає, що в системі є деяка симетрія. Розглянемо це докладніше, зокрема у зв'язку із симетричними властивостями простору й часу.

Введемо оператор  $\hat{S}$ , що переводить змінну  $\mathbf{r}$ , яка характеризує положення частинки, в нове значення  $\mathbf{r}'$ :

$$\mathbf{r}' = \hat{S}\mathbf{r}, \quad \mathbf{r} = \hat{S}^{-1}\mathbf{r}'. \quad (15.1)$$

Оператор  $\hat{S}^{-1}$  задає обернене перетворення й називається *оберненим* до оператора  $\hat{S}$ . Унаслідок такого перетворення змінюється й хвильова функція системи. При цьому стан, який характеризувався функцією  $\psi(\mathbf{r}, t)$ , після перетворення (15.1) описуватиметься функцією  $\psi'(\mathbf{r}', t)$ . Оскільки стан квантової системи має бути інваріантним відносно вибору системи координат, то хвильові функції до перетворення й після нього мають збігатися:

$$\psi'(\mathbf{r}', t) = \psi(\mathbf{r}, t). \quad (15.2)$$

Якби співвідношення (15.2) не виконувалося, то це означало б, що опис квантових явищ за допомогою хвильової функції істотно залежить від вибору системи координат, і теорія не була б універсальною.

Введемо оператор  $\hat{R}_S$ , який описує зміну хвильової функції при тому самому значенні аргументу:

$$\psi'(\mathbf{r}') = \hat{R}_S \psi(\mathbf{r}). \quad (15.3)$$

Підставивши в ліву частину цієї рівності значення (15.2), а в праву — (15.1), дістанемо

$$\psi(\mathbf{r}) = \hat{R}_S \psi(\hat{S}\mathbf{r})$$

або

$$\hat{R}_S \psi(\mathbf{r}) = \psi(\hat{S}^{-1}\mathbf{r}). \quad (15.4)$$

Це співвідношення дає змогу знайти явний вираз оператора  $\hat{R}_S$  і визначити певні важливі властивості гамільтоніана залежно від симетрії силового поля, в якому перебуває частинка.

1. *Однорідність простору.* Якщо перетворення є зміщенням, тобто коли  $\hat{S}\mathbf{r} = \mathbf{r} + \delta\mathbf{a}$  і  $\hat{S}^{-1}\mathbf{r} = \mathbf{r} - \delta\mathbf{a}$ , то

$$\hat{R}_S \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} - \delta\mathbf{a}).$$

При малих зміщеннях  $\delta\mathbf{a}$  хвильову функцію можна розвинути за степенями  $\delta\mathbf{a}$ :

$$\psi(\mathbf{r} - \delta\mathbf{a}) = \psi(\mathbf{r}) - \delta\mathbf{a} \nabla \psi(\mathbf{r}) + \dots$$

й обмежитися в розвиненні тільки виписаними членами. Тоді  $\hat{R}_S$  є оператором інфінітезимального перетворення:

$$\hat{R}_S = 1 - \delta\mathbf{a} \nabla = 1 + \frac{\delta\mathbf{a} \hat{\mathbf{p}}}{i\hbar}.$$

*Однорідність простору означає інваріантність гамільтоніана відносно перетворення зміщення, тобто*

$$[\hat{H}, \hat{R}_S] = 0.$$

Звідси випливає, що імпульс є інтегралом руху й відповідно оператори  $\hat{\mathbf{p}}$  та  $\hat{H}$  мають спільну систему власних функцій.

2. *Однорідність часу означає інваріантність властивостей системи відносно вибору початку відліку часу.* Розглянемо зсув початку відліку часу на  $\tau$  — деякий малий інтервал. Оператор  $\hat{S}_\tau$ , що забезпечує такий зсув відліку часу, задається співвідношенням

$$\hat{S}_\tau t = t + \tau, \quad \hat{S}_\tau^{-1} t = t - \tau.$$

Введемо оператор  $\hat{R}_\tau$ , який згідно з означенням (15.4) задовольняє рівняння

$$\hat{R}_\tau \psi(t) = \psi(t - \tau).$$

Дістаємо

$$\hat{R}_\tau = 1 - \tau \frac{\partial}{\partial t} = 1 - \tau \frac{1}{i\hbar} \hat{E}. \quad (15.5)$$

Однорідність часу означає, що комутатор

$$[\hat{R}_\tau, \hat{H}] = 0,$$

тобто гамільтоніан від часу явно не залежить ( $\partial \hat{H} / \partial t = 0$ ). Як уже зазначалось, енергія в цьому разі буде інтегралом руху. Нагадаємо, що оператор  $\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$  має розмірність енергії і називається оператором енергії.

3. *Ізотропність простору означає інваріантність властивостей системи при поворотах системи координат.* Нехай система координат повертається навколо деякого вектора  $\mathbf{n}$  на нескінченно малий кут  $\delta\varphi$ . Координата  $\mathbf{r}$  деякої точки простору в новій системі становитиме

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \delta\varphi[\mathbf{n} \times \mathbf{r}].$$

Тоді

$$\hat{R}_\varphi \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} - \delta\varphi[\mathbf{n} \times \mathbf{r}]) = \psi(\mathbf{r}) - \delta\varphi[\mathbf{n} \times \mathbf{r}] \nabla \psi(\mathbf{r}).$$

Для оператора  $\hat{R}_\varphi$  дістаємо вираз

$$\hat{R}_\varphi = 1 - \delta\varphi[\mathbf{n} \times \mathbf{r}] \nabla = 1 - \delta\varphi \mathbf{n}[\mathbf{r} \times \nabla] = 1 + \delta\varphi \frac{\mathbf{n} \hat{\mathbf{L}}}{i\hbar}, \quad (15.6)$$

де  $\hat{\mathbf{L}} = [\mathbf{r} \times (-i\hbar \nabla)] = [\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}]$  — оператор моменту імпульсу.

Отже, ізотропність простору означає інваріантність  $\hat{H}$  відносно поворотів, тобто  $[\hat{R}_\varphi, \hat{H}] = 0$ , або  $[\hat{\mathbf{L}}, \hat{H}] = 0$ . Це означає, що  $\langle \hat{\mathbf{L}} \rangle$  є інтегралом руху, а оператори  $\hat{\mathbf{L}}$  і  $\hat{H}$  мають спільну систему власних функцій.

4. *Перетворення інверсії.* Тепер розглянемо приклад дискретного перетворення, а саме перетворення інверсії. Воно означає просторове відбиття системи координат, тобто  $x \rightarrow -x$ ,  $y \rightarrow -y$ ,  $z \rightarrow -z$ . Під дією оператора інверсії хвильова функція перетворюється:

$$\hat{I} \psi(\mathbf{r}) = \psi(-\mathbf{r}). \quad (15.7)$$

Інваріантність гамільтоніана відносно перетворення інверсії означає, що комутатор

$$\hat{I}\hat{H} - \hat{H}\hat{I} = 0.$$

Власні значення оператора  $\hat{I}$  є інтегралами руху. Знайдемо їх. За означенням

$$\hat{I}\psi(\mathbf{r}) = \psi(-\mathbf{r}) = I\psi(\mathbf{r}),$$

де  $I$  — власне значення оператора інверсії  $\hat{I}$ . Крім того,

$$\hat{I}^2\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) = I^2\psi(\mathbf{r}).$$

Отже,  $I^2 = 1$ , або  $I = \pm 1$ . Відповідно стани системи описуватимуться або парними функціями з  $I = +1$ , або ж непарними хвильовими функціями з  $I = -1$ . *Парність функції зберігається з часом.*

Як бачимо, симетрія простору тісно пов'язана з інтегралами руху. Порушення або зміна виду симетрії означає зникнення інтегралів руху чи заміну одних інтегралів руху іншими.

## 16

### ОПЕРАТОР ЕВОЛЮЦІЇ. ЗОБРАЖЕННЯ ШРЕДІНГЕРА, ГАЙЗЕНБЕРГА ТА ВЗАЄМОДІЇ

**Оператор еволюції.** Нехай система характеризується гамільтоніаном  $\hat{H}$  і задано хвильову функцію  $\psi(x, t_0)$  для певного моменту часу  $t = t_0$ . Розв'язавши хвильове рівняння, знайдемо  $\psi(x, t)$  для довільного часу  $t > t_0$ . Введемо оператор еволюції  $\hat{S}(t, t_0)$  такий, що

$$\psi(x, t) = \hat{S}(t, t_0)\psi(x, t_0). \quad (16.1)$$

Обернене перетворення визначається оператором  $\hat{S}^{-1}(t, t_0)$  і співвідношенням

$$\hat{S}^{-1}(t, t_0)\psi(x, t) = \psi(x, t_0).$$

Для визначення  $\hat{S}(t, t_0)$  підставимо вираз (16.1) у хвильове рівняння. Тоді

$$i\hbar \frac{\partial \hat{S}(t, t_0)}{\partial t} \psi(x, t_0) = \hat{H} \hat{S}(t, t_0) \psi(x, t_0).$$

Оскільки це рівняння справедливе для довільної функції  $\psi(x, t)$ , то для оператора  $\hat{S}$  маємо

$$i\hbar \frac{\partial \hat{S}(t, t_0)}{\partial t} = \hat{H} \hat{S}(t, t_0). \quad (16.2)$$

Формальним розв'язком його буде оператор еволюції

$$\hat{S}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t-t_0)}. \quad (16.3)$$

Обернений оператор

$$\hat{S}^{-1}(t, t_0) = e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t-t_0)}$$

через ермітовість гамільтоніана збігається з ермітово-спряженим:

$$\hat{S}^{-1}(t, t_0) = \hat{S}^+(t, t_0). \quad (16.4)$$

Оператор, який задовольняє таку умову, називають *унітарним*.

Зауважимо, що рівність

$$i\hbar \frac{\partial \hat{S}}{\partial t} \hat{S}^+ = \hat{H}$$

може бути використана як означення гамільтоніана системи.

Розглянемо приклад застосування оператора еволюції. Оцінимо зміну в часі хвильового пакета вільної частинки. Мінімізуючий пакет у початковий момент часу  $t_0 = 0$  задається формулою

$$\psi_{\min}(x) = \frac{1}{\sqrt[4]{2\pi D_x}} e^{-\frac{x^2}{4D_x}},$$

де дисперсія координати  $D_x = \langle x^2 \rangle$ . Функція  $\psi_{\min}(x)$  нормована на одиницю. Еволюція мінімізуючого пакета з часом визначатиметься оператором Гамільтона вільної частинки

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}.$$

Оператор еволюції в цьому разі

$$\hat{S}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t}.$$

Маємо

$$\psi_{\min}(x, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \psi_{\min}(x).$$

Щоб розкрити дію оператора  $\hat{S}(t)$ , розвинемо  $\psi_{\min}(x)$  у ряд за власними функціями  $\hat{H}_0$ . Власні функції  $\hat{H}_0$ , які водночас є власними функціями оператора  $\hat{p}_x$ , дорівнюють  $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx}$ . Отже, запишемо:

$$\psi_{\min}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{\min}(k) e^{ikx} dk. \quad (16.5)$$

Обернене Фур'є-перетворення

$$\varphi_{\min}(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (2\pi D_x)^{-1/4} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx} e^{-x^2/4D_x} dx = \left( \frac{2D_x}{\pi} \right)^{1/4} e^{-k^2 D_x}.$$

Підставимо  $\varphi_{\min}(k)$  під інтеграл у формулу (16.5). Після цього, подіювши на  $\psi_{\min}(x)$  оператором еволюції  $\hat{S}(x, t)$ , дістанемо

$$\begin{aligned} \psi_{\min}(x, t) &= e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{\min}(k) e^{ikx} dk = \\ &= \left( \frac{D_x}{2\pi^3} \right)^{1/4} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-D_x k^2} e^{-\frac{ik^2 \hbar t}{2m}} e^{ikx} dk. \end{aligned}$$

Проінтегрувавши цей вираз, знайдемо

$$\psi_{\min}(x, t) = \left( \frac{1}{2\pi} \right)^{1/4} \left[ \sqrt{D_x} + \frac{i\hbar t}{2m\sqrt{D_x}} \right]^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{x^2}{4 \left[ D_x + \frac{i\hbar t}{2m} \right]} \right\}.$$

Звільнилося від комплексності в знаменнику показника, помноживши чисельник і знаменник на  $D_x - \frac{i\hbar t}{2m}$ . У результаті амплітуда пакета характеризується дисперсією

$$D_x(t) = \frac{[(D_x)^2 + \hbar^2 t^2 / 4m^2]}{D_x}.$$

Як видно, дисперсія хвильового пакета змінюється з часом. Швидкість зміни  $D_x(t)$  можна визначити з диференціального рівняння

$$\frac{dD_x(t)}{dt} = \frac{\hbar^2 t}{2m^2 D_x}.$$

Отже, хвильовий пакет із часом розпливається з прискоренням, яке дорівнює  $\hbar^2 / 2m^2 D_x$ . Даємо читачеві нагоду самостійно поміркувати над залежністю швидкості розпливання пакета від  $m$  і  $D_x$ . Область локалізації вільної квантової частинки в просторі координат розширюється пропорційно часу  $t$ . *Розширення пакета з часом — характерне явище для квантової фізики.*

**Зображення Шредінгера, Гайзенберга та взаємодії.** Наведемо два означення. *Якщо еволюція з часом визначається хвильовим рівнянням і поширюється лише на хвильову функцію, то маємо справу*

із зображенням Шредінгера для операторів і функцій. У зображенні Шредінгера оператори від часу не залежать (за винятком явної залежності).

Якщо еволюція з часом визначається квантовими дужками Пуассона, то в цьому разі повна залежність від часу поширюється на оператори. Кажуть, що оператори задані в зображенні Гайзенберга.

Щоб установити зв'язок між зображеннями Гайзенберга та Шредінгера, скористаємось оператором еволюції та виразом для середнього значення довільного ермітового оператора  $\hat{A}$  в стані  $\psi(x, t)$ . Очевидно, середнє значення не повинно залежати від того, в якому зображенні ведуться розрахунки. Почнемо із зображення Шредінгера. Нехай

$$\langle \hat{A} \rangle = \int \psi^*(x, t) \hat{A}(x) \psi(x, t) dx. \quad (16.6)$$

Тут еволюція середнього значення з часом визначається залежністю хвильової функції  $\psi(x, t)$  від часу  $t$ . Підставимо в рівняння (16.6) вирази

$$\psi(x, t) = \hat{S}(t)\psi(x), \quad \psi^*(x, t) = \psi^*(x)\hat{S}^+(t),$$

де  $\psi(x)$  — хвильова функція частинки в початковий момент часу  $t = t_0$ . Тоді для середнього  $\langle \hat{A} \rangle$  дістанемо такий вираз:

$$\langle \hat{A} \rangle = \int \psi^*(x)\hat{S}^+(t)\hat{A}(x)\hat{S}(t)\psi(x)dx = \int \psi^*(x)\hat{A}(x, t)\psi(x)dx, \quad (16.7)$$

де оператор

$$\hat{A}(x, t) = \hat{S}^+(t)\hat{A}(x)\hat{S}(t). \quad (16.8)$$

Тепер еволюція середнього значення з часом визначається лише часовою залежністю оператора  $\hat{A}(x, t)$ . Хвильові функції  $\psi(x)$  і  $\psi^*(x)$  від часу не залежать.

Підсумуємо. Вираз

$$\psi(x, t) = \hat{S}^+(t)\psi(x) \quad (16.9)$$

задає зображення Шредінгера для хвильових функцій, а

$$\hat{A}(x, t) = \hat{S}^+(t)\hat{A}(x)\hat{S}(t) \quad (16.10)$$

— зображення Гайзенберга для операторів. Тут

$$\hat{S}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \quad (16.11)$$

— оператор еволюції.



Введемо ще одне важливе зображення, а саме *зображення взаємодії*. Припустимо, що гамільтоніан можна записати у вигляді суми двох операторів:

$$\hat{H} = \hat{H}_0(x) + \hat{H}_1(x, t). \quad (16.12)$$

Нехай, хоча це й необов'язково,  $\hat{H}_0(x)$  не залежить явно від  $t$ . Припустимо, що відомі власні функції та власні значення стаціонарної задачі:

$$\hat{H}_0(x)\psi_E(x) = E\psi_E(x); \quad \psi_E(x, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\psi_E(x).$$

Маємо хвильове рівняння

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x, t) = \left(\hat{H}_0(x) + \hat{H}_1(x, t)\right)\psi(x, t). \quad (16.13)$$

Виділимо в цьому рівнянні еволюцію, що описується гамільтоніаном  $\hat{H}_0(x)$ , для чого покладемо

$$\psi(x, t) = \hat{S}_0(t)\tilde{\psi}(x, t),$$

де

$$\hat{S}_0(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0t}; \quad S_0^+(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0t}. \quad (16.14)$$

Для  $\tilde{\psi}(x, t)$  після скорочень матимемо

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\tilde{\psi}(x, t) = \hat{S}_0^+(t)\hat{H}_1(x, t)\hat{S}_0(t)\tilde{\psi}(x, t). \quad (16.15)$$

Введемо оператор

$$\hat{H}_1(x, t) = \hat{S}_0^+(t)\hat{H}_1(x, t)\hat{S}_0(x, t). \quad (16.16)$$

Тоді вираз (16.15) набере вигляду

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\tilde{\psi}(x, t) = \hat{H}_1(x, t)\tilde{\psi}(x, t). \quad (16.17)$$

Це хвильове рівняння в зображенні взаємодії. Таку назву зазвичай використовують за умови, що в ролі  $\hat{H}_0(x)$  виступає оператор Гамільтона вільного руху, а в ролі  $\hat{H}_1(x, t)$  — оператор взаємодії. В рівнянні (16.17) еволюція з часом поширюється як на функцію  $\tilde{\psi}(x, t)$  (це відома еволюція, спричинена гамільтоніаном  $\hat{H}_0$ ), так і на гамільтоніан  $\hat{H}_1(x, t)$ .

Зображення Гайзенберга широко застосовується при описі поведінки систем багатьох частинок, зокрема у методах, пов'язаних із технікою вторинного квантування. Зображенням взаємодії користуються для наближеного розв'язання задач квантової механіки.

## ЕЛЕМЕНТИ ТЕОРІЇ ЗОБРАЖЕНЬ

У попередніх главах розглянуто хвильові функції вільної частинки, що залежать від декартових координат і компонент імпульсу частинки. Ці функції пов'язані між собою перетворенням Фур'є і однозначно й повністю описують стан вільної частинки. Для конкретних розрахунків використовують зручнішу — хвильову — функцію в координатному або в імпульсному зображенні. Однак ними не вичерпуються всі можливі зображення хвильових функцій квантової системи. Один із творців квантової механіки англійський фізик П. Дірак розвинув елегантну теорію зображень, що дала змогу з якісно нових позицій розглянути квантову теорію.

## ГІЛЬБЕРТІВ ПРОСТІР ВЕКТОРІВ СТАНУ

Під час ознайомлення з постулатами квантової механіки не залишало відчуття, що їх формулювання не має фундаментального, універсального характеру. Справді, скрізь ми зверталися до поняття хвильової функції, яка описує стан окремої мікрочастинки — найпростішого квантового об'єкта. Більш елегантного формулювання квантова теорія набуває в рамках теорії зображень. Головна ідея теорії зображень базується на ототожнюванні різних станів квантової системи з векторами гільбертового простору.

З навчальної точки зору не зайвим буде ще раз сформулювати постулати квантової механіки, але тепер уже універсальною абстрактною мовою.

**ПОСТУЛАТ 1.** *Усі можливі стани квантової системи описуються ненульовими векторами  $|\psi\rangle$  комплексного гільбертового простору  $\mathcal{H}$ . Будь-які два вектори описують один і той самий стан, якщо вони відрізняються лише комплексним скалярним множником.*

На відміну від математичної літератури, де вектори гільбертових просторів позначають напівжирними літерами латинського або грецького алфавіту, в квантовій теорії використовують зручне позначення  $|\psi\rangle$ , вперше запропоноване П. Діраком і назване *кет-вектором*. Символ  $\psi$  тут набирає певних числових значень (дискретних або неперервних), за допомогою яких позначають усі вектори простору  $\mathcal{H}$ .

*Гільбертовим простором  $\mathcal{H}$  називають простір станів квантової системи.* Слід зауважити, що нульовий вектор, який позначають цифрою 0, не описує жодного стану. Сформульований вище постулат можна розуміти й так: *не існує станів квантової системи, які б не описувалися відповідними ненульовими векторами комплексного гільбертового простору.*

За таким простим, на перший погляд, формулюванням постулату квантової теорії прихований фундаментальний фізичний і математичний зміст. Щоб зрозуміти це, розглянемо властивості гільбертового простору.

Насамперед зазначимо, що комплексний гільбертів простір лінійний. Це означає: для будь-яких довільних векторів  $|\psi_1\rangle$  і  $|\psi_2\rangle$  з цього простору й довільних комплексних чисел  $C_1$  і  $C_2$  є вектор  $|\Phi\rangle = C_1|\psi_1\rangle + C_2|\psi_2\rangle$ , що також належить простору  $\mathcal{H}$ . А це, власне, узгоджується з принципом суперпозиції квантових станів.

Будь-яким довільним векторам  $|\psi\rangle$  і  $|\Phi\rangle$  із простору  $\mathcal{H}$  однозначно ставиться у відповідність комплексне число  $\langle\Phi|\psi\rangle$ , що називають *скалярним добутком*; воно має такі властивості:

$$1) \langle\Phi|\psi\rangle = \langle\psi|\Phi\rangle^*; \quad (17.1)$$

$$2) \langle\psi|\Phi\rangle > 0 \quad (17.2)$$

для всіх ненульових векторів  $|\psi\rangle$ ;

$$3) \langle\psi|\psi\rangle = 0 \quad (17.3)$$

тільки для  $|\psi\rangle = 0$ ;

$$4) \text{ якщо вектор } |\Phi\rangle = C_1|\Phi_1\rangle + C_2|\Phi_2\rangle, \text{ то} \\ \langle\Phi|\psi\rangle = C_1^*\langle\Phi_1|\psi\rangle + C_2^*\langle\Phi_2|\psi\rangle. \quad (17.4)$$

Дійсне невід'ємне число  $\sqrt{\langle\psi|\psi\rangle}$  називають *нормою вектора стану*  $|\psi\rangle$ . Вектор стану є *нормованим*, якщо  $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ . Зазначимо, що нормований вектор визначений із точністю до фазового множника  $\exp(i\varphi)$ .

Поряд із кет-вектором можна розглянути також *бра-вектори*  $\langle\psi|$ , що утворюють спряжений із  $\mathcal{H}$  простір.

Нарешті, гільбертів простір  $\mathcal{H}$  є *повним метричним простором* відносно метрики, породженої скалярним добутком. Це означає ось що. Нехай  $|\psi\rangle$  і  $|\Phi\rangle$  — довільні вектори з простору  $\mathcal{H}$ . Утворимо вектор  $|\Delta\rangle = |\psi\rangle - |\Phi\rangle$ , який, за означенням лінійності простору, також належить  $\mathcal{H}$ . *Метрикою*, породженою скалярним добутком, називають невід'ємне число

$$\rho(|\psi\rangle, |\Phi\rangle) = \sqrt{\langle\Delta|\Delta\rangle} = \sqrt{\langle\psi|\psi\rangle + \langle\Phi|\Phi\rangle - 2\operatorname{Re}\langle\psi|\Phi\rangle}. \quad (17.5)$$

Число  $\rho(|\psi\rangle, |\Phi\rangle)$  має зміст відстані між векторами  $|\psi\rangle$  і  $|\Phi\rangle$ .

*Послідовність векторів*  $|\Phi_1\rangle, \dots, |\Phi_n\rangle, \dots$  із гільбертового простору  $\mathcal{H}$  називають *фундаментальною*, якщо для як завгодно малого числа  $\varepsilon > 0$  можна вказати такий номер  $N$ , що для  $n > N$  і  $m > N$  виконуватиметься нерівність

$$\rho(|\Phi_n\rangle, |\Phi_m\rangle) < \varepsilon.$$

Будь-яка фундаментальна послідовність є збіжною, але не обов'язково границя цієї послідовності належить заданому просторові. Власне повнота гільбертового простору  $\mathcal{H}$  означає, що будь-яка фундаментальна послідовність  $|\Phi_1\rangle, \dots, |\Phi_n\rangle, \dots$  збігається до деякого вектора

$$|\Phi_0\rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} |\Phi_n\rangle,$$

котрий також належить простору  $\mathcal{H}$ .

Як і в скінченновимірному евклідовому просторі, тут можна означити ортогональність векторів. Два довільних вектори  $|\psi\rangle$  і  $|\Phi\rangle$  ортогональні, якщо справджується рівність  $\langle\psi|\Phi\rangle = 0$ . Систему векторів  $|\Phi_1\rangle, |\Phi_2\rangle, \dots$  називають ортогональною, якщо для будь-яких двох векторів цієї системи має місце співвідношення

$$\langle\Phi_n|\Phi_m\rangle = \begin{cases} \langle\Phi_n|\Phi_n\rangle, & n = m; \\ 0, & n \neq m. \end{cases} \quad (17.6)$$

З ортогональної системи векторів завжди можна утворити ортонормовану систему  $|e_1\rangle, |e_2\rangle, \dots$ , поділивши кожний із векторів  $|\psi_n\rangle$  на його норму:

$$|e_n\rangle = \frac{|\psi_n\rangle}{\sqrt{\langle\psi_n|\psi_n\rangle}}. \quad (17.7)$$

Тоді умова ортогональності матиме вигляд

$$\langle e_n | e_m \rangle = \delta_{n,m}.$$

Зліченну ортонормовану систему векторів  $\{|e_1\rangle, \dots, |e_n\rangle, \dots\} \in \mathcal{H}$  називають базисом у гільбертовому просторі, якщо будь-який вектор стану  $|\psi\rangle$  можна однозначно зобразити у вигляді ряду

$$|\psi\rangle = \sum_n C_n |e_n\rangle, \quad (17.8)$$

де  $C_1, C_2, \dots, C_n, \dots$  — деяка послідовність комплексних чисел, що визначається формулою

$$C_n = \langle e_n | \psi \rangle \quad (17.9)$$

і задовольняє рівність Парсеваля

$$\langle\psi|\psi\rangle = \sum_n |C_n|^2 = \sum_n |\langle e_n|\psi\rangle|^2. \quad (17.10)$$

Числа  $C_n$  мають зміст проєкцій вектора  $|\psi\rangle$  на ортонормований базис. Це легко зрозуміти, провівши аналогію зі скінченновимірним евклідовим простором. Довільний вектор  $\mathbf{A}$  дійсного евклідового простору можна розкласти по базисній ортонормованій системі координат  $\{\mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_n\}$ :

$$\mathbf{A} = \sum_{i=1}^n A_i \mathbf{e}_i.$$

Число  $A_i = (\mathbf{A} \mathbf{e}_i)$  — проєкція вектора  $\mathbf{A}$  на напрям, що задається ортом  $\mathbf{e}_i$ . Можна також зазначити, що рівність Парсеваля є узагальненням теореми Піфагора.

Викладені вище означення комплексного гільбертового простору векторів стану були б на рівні абстрактних міркувань без жодного практичного інтересу в квантовій теорії, якби не одна надзвичайно важлива обставина: можна задати процедуру введення базисної системи  $\{|e_1\rangle, |e_2\rangle, \dots\rangle$  векторів, пов'язавши її зі спостережуваними фізичними величинами. Розглянемо це питання в наступному параграфі.

## 18

### ОПЕРАТОРИ В ГІЛЬБЕРТОВОМУ ПРОСТОРІ ВЕКТОРІВ СТАНУ

Розглянемо деякий лінійний оператор  $\hat{A}$ , що визначений і діє в розглянутому вище гільбертовому просторі. За означенням, дія оператора  $\hat{A}$  на довільний кет-вектор  $|\alpha\rangle$

$$\hat{A} |\alpha\rangle = |\beta\rangle, \quad (18.1)$$

де вектор  $|\beta\rangle$  належить до того самого простору. Означимо також дію оператора  $\hat{A}$  на бра-вектор. Для цього домножимо праву й ліву частини рівності (18.1) на довільний бра-вектор  $\langle\gamma|$ :

$$\langle\gamma|\hat{A}|\alpha\rangle = \langle\gamma|\beta\rangle \quad (18.2)$$

і візьмемо операцію спряження  $(\dots)^+$  від обох частин скалярної рівності (18.2). Тоді дістанемо

$$\langle\alpha|\hat{A}^+|\gamma\rangle = \langle\beta|\gamma\rangle. \quad (18.3)$$

Рівність (18.3) є водночас означенням оператора  $\hat{A}^+$ , ермітово-спряженого з оператором  $\hat{A}$ . Оскільки  $|\gamma\rangle$  — довільний вектор із гільбертового

простору, то з формули (18.3) випливає, що

$$\langle \alpha | \hat{A}^+ = \langle \beta |, \quad (18.4)$$

тобто *будь-який оператор, котрий діє в просторі векторів стану, в співпросторі бра-векторів діє як спряжений оператор.*

Рівняння на власні значення оператора  $\hat{A}$  згідно з означенням

$$\hat{A}|a_i\rangle = a_i|a_i\rangle, \quad (18.5)$$

де  $a_i$  — власні значення оператора — дійсні або комплексні числа. Числові значення  $a_i$  зручно використовувати для нумерації сукупності власних векторів оператора  $\hat{A}$ .

Якщо оператор  $\hat{A}$  ермітів ( $\hat{A} = \hat{A}^+$ ), то власні значення рівняння (18.5) дійсні, а власні вектори  $\{|a_1\rangle, |a_2\rangle, \dots\}$  ортогональні й утворюють повну систему. Це означає, що згідно з формулою (17.10)

$$\langle a_i | a_j \rangle = \delta_{ij}; \quad \sum_i |a_i\rangle \langle a_i| = 1 \quad (18.6)$$

для випадку, коли власні значення  $a_i$  дискретні. Якщо ж спектр рівняння (18.5) неперервний, то співвідношення (18.6) матимуть вигляд

$$\langle a | a' \rangle = \delta(a - a'); \quad \int |a\rangle \langle a| da = 1, \quad (18.7)$$

де інтегрують по всьому неперервному спектру.

Властивості (18.6) і (18.7) аналогічні виведеним раніше властивостям власних функцій дискретного й неперервного спектра ермітових операторів.

Сформулюємо ще раз другий постулат квантової механіки.

**ПОСТУЛАТ 2.** Динамічним спостережуваним величинам відповідають лінійні ермітові оператори, що діють у гільбертовому просторі векторів стану. Спостережуване значення фізичної величини, зображеної оператором  $\hat{A}$ , в стані  $|\psi\rangle$  задається співвідношенням

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}. \quad (18.8)$$

Величину  $\langle \hat{A} \rangle$  слід розуміти як усереднене значення спостережуваної величини  $\hat{A}$ , добутої в серії експериментів над квантовим ансамблем, кожна система якого перебуває в станах  $|\psi\rangle$ .

Особливість формулювання постулату — це оперування абстрактними символами й означеннями. Справді, в записах ні векторів стану, ні операторів  $\hat{A}$  спостережуваних фізичних величин немає звичних для нас індексів чи аргументів, наприклад просторових координат, імпульсів, компонент моменту імпульсу тощо. Оператор  $\hat{A}$  так само не записаний у вигляді конкретного математичного виразу.

Власне теорія зображень установлює місток між абстрактними поняттями вектора стану й хвильовою функцією квантової системи, між оператором в абстрактному гільбертовому просторі та оператором, записаним, наприклад, у вигляді певних диференціальних операцій.

## 19

## ЗОБРАЖЕННЯ ВЕКТОРІВ СТАНУ

*Зображення векторів стану — це взаємооднозначна процедура зіставлення кожному векторові стану  $|\psi\rangle$  з абстрактного гільбертового простору  $\mathcal{H}$  хвильової функції. Як уже зазначалося, хвильові функції, що описують стан квантової системи, так само утворюють гільбертів простір. Такий гільбертів простір можна розглядати як конкретну реалізацію (зображення) абстрактного простору.*

Розглянемо деяку квантову систему. Нехай  $|\alpha\rangle$  — довільний вектор стану цієї квантово-механічної системи. Символ  $\alpha$  набирає певного числового значення й, отже, пов'язаний із деякою фізичною характеристикою. Наприклад, для квантової частинки в ролі  $\alpha$  може виступати імпульс  $p$ . Тоді кажуть, що  $|p\rangle$  — вектор стану частинки, який характеризується заданим імпульсом  $p$ . Нехай  $\hat{A}$  — ермітів оператор, що ставиться у відповідність певній динамічній фізичній величині. Рівняння на власні значення оператора  $\hat{A}$

$$\hat{A}|a_i\rangle = a_i|a_i\rangle. \quad (19.1)$$

Припустимо, що спектр рівняння (19.1) дискретний. Вектор  $|\alpha\rangle$  можна розкласти по власних векторах оператора  $|\hat{A}$ :

$$|\alpha\rangle = \sum_i |a_i\rangle \langle a_i|\alpha\rangle. \quad (19.2)$$



Коефіцієнти розкладу  $\langle a_i | \alpha \rangle$  у виразі (19.2) називають *хвильовими функціями стану*  $|\alpha\rangle$  в зображенні, що задається оператором  $\hat{A}$ . Часто кажуть, що це хвильова функція стану  $|\alpha\rangle$  в  $\hat{A}$ -зображенні; її можна позначити в звичному для нас вигляді:

$$\langle a_i | \alpha \rangle = \psi_\alpha(a_i). \quad (19.3)$$

Отже, хвильові функції квантової системи являють собою проекції вектора стану в деякому ортонормованому базисі. Є багато можливостей будувати ортонормовані базиси в гільбертовому просторі, тому є й багато різних зображень хвильових функцій. Опис квантової системи в будь-якому зображенні однозначний і рівноцінний, що є наслідком відомої математичної теореми про ізоморфізм гільбертових просторів.

Розклади (19.2) можна здійснити й тоді, коли спектр оператора неперервний, використавши формули (18.7). Наприклад, запишемо рівняння на власні значення оператора координати  $r$ :

$$\hat{r}|\mathbf{r}\rangle = r|\mathbf{r}\rangle. \quad (19.4)$$

Вектор стану  $|\mathbf{p}\rangle$ , що характеризується заданим імпульсом  $\mathbf{p}$ , матиме вигляд

$$|\mathbf{p}\rangle = \int d\mathbf{r} \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle |\mathbf{r}\rangle. \quad (19.5)$$

Функція  $\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle = \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$  — це хвильова функція вільної частинки, відома з попередніх глав.

## 20

### ЗОБРАЖЕННЯ ОПЕРАТОРІВ

Запишемо рівняння (6.2) на власні функції та власні значення оператора  $\hat{A}(x)$  у формалізмі діракових позначень:

$$\hat{A}(x)\langle x | a_k \rangle = a_k \langle x | a_k \rangle, \quad (20.1)$$

де оператор  $\hat{A}$  заданий у  $x$ -зображенні;  $\langle x | a_k \rangle = \psi_{a_k}(x)$  — власна функція оператора  $\hat{A}$  в цьому самому зображенні.

Перейдемо в рівнянні (20.1) від  $x$ - до  $b$ -зображення. Нехай  $\langle x | b \rangle$  — власні функції оператора  $\hat{B}$  в  $x$ -зображенні. Тоді

$$\langle x | a \rangle = \sum_i \langle x | b_i \rangle \langle b_i | a \rangle. \quad (20.2)$$

Тут для спрощення припустимо, що спектр оператора  $\hat{B}$  лише дискретний. Підставимо цей розклад у рівняння (20.1):

$$\hat{A}(x) \sum_i \langle x|b_i\rangle \langle b_i|a_k\rangle = a_k \sum_i \langle x|b_i\rangle \langle b_i|a_k\rangle. \quad (20.3)$$

Помножимо обидві частини рівняння на  $\langle b_j|x\rangle$  ліворуч і проінтегруємо по  $x$ . У правій частині, скориставшись умовою нормування, матимемо  $\int dx \langle b_j|x\rangle \langle x|b_i\rangle = \langle b_j|b_i\rangle$ . Введемо позначення інтеграла:

$$\langle b_j|\hat{A}|b_i\rangle = \int \langle b_j|x\rangle \hat{A}(x) \langle x|b_i\rangle dx$$

або з урахуванням виразу (19.3)

$$\langle b_j|\hat{A}|b_i\rangle = \int \psi_{b_j}^*(x) \hat{A}(x) \psi_{b_i}(x) dx, \quad (20.4)$$

де  $\langle b_j|\hat{A}|b_i\rangle$  — певне число, яке називають матричним елементом оператора  $\hat{A}$ .

Рівняння (20.1) набирає вигляду

$$\sum_i \langle b_j|\hat{A}|b_i\rangle \langle b_i|a_k\rangle = a_k \langle b_j|a_k\rangle. \quad (20.5)$$

У його правій частині маємо добуток двох чисел: власного значення  $a_k$  на значення власної функції  $\langle b_j|a_k\rangle$ , у лівій — суму по всіх значеннях  $b_i$  добутків матричних елементів  $\langle b_j|\hat{A}|b_i\rangle$  на значення власної функції  $\langle b_i|a_k\rangle$ . Замість операторного рівняння (20.1) у  $x$ -зображенні дістали алгебраїчне рівняння (20.5). Із нього треба знайти числа  $\langle b_1|a_k\rangle$ ,  $\langle b_2|a_k\rangle, \dots$ , що пробігають сукупність усіх значень власної функції  $\langle b|a_k\rangle$  на множині змінних  $b$ , а також власні значення  $a_k$ .

Щоб знайти  $\langle b_1|a_k\rangle, \langle b_2|a_k\rangle$ , розв'яжемо систему алгебраїчних рівнянь

$$\begin{cases} \sum_i \langle b_1|\hat{A}|b_i\rangle \langle b_i|a_k\rangle = a_k \langle b_1|a_k\rangle; \\ \sum_i \langle b_2|\hat{A}|b_i\rangle \langle b_i|a_k\rangle = a_k \langle b_2|a_k\rangle; \\ \dots \end{cases} \quad (20.6)$$

Це система однорідних рівнянь. Доповнимо її ще умовами нормування

$$\sum_i \langle a_j|b_i\rangle \langle b_i|a_k\rangle = \langle a_j|a_k\rangle. \quad (20.7)$$

Система (20.6) має ненульовий розв'язок, коли детермінант із коефіцієнтів рівняння дорівнює нулю:

$$\Delta = \begin{vmatrix} \langle b_1 | \hat{A} | b_1 \rangle - a & \langle b_1 | \hat{A} | b_2 \rangle & \dots & \langle b_1 | \hat{A} | b_i \rangle & \dots \\ \langle b_2 | \hat{A} | b_1 \rangle & \langle b_2 | \hat{A} | b_2 \rangle - a & \dots & \langle b_2 | \hat{A} | b_i \rangle & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \langle b_i | \hat{A} | b_1 \rangle & \langle b_i | \hat{A} | b_2 \rangle & \dots & \langle b_i | \hat{A} | b_i \rangle - a & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0. \quad (20.8)$$

Рівняння (20.8) називають *секулярним*. Його розв'язки відносно  $a$  дають власні значення  $a_k$ , число яких визначається рангом детермінанта  $\Delta$ .

Отже, в рівняннях на власні функції та на власні значення в  $b$ -зображенні оператор  $\hat{A}$  представляється сукупністю чисел  $\langle b_i | \hat{A} | b_j \rangle$ , що утворюють *квадратну матрицю*

$$(\hat{A}) = \begin{pmatrix} \langle b_1 | \hat{A} | b_1 \rangle & \langle b_1 | \hat{A} | b_2 \rangle & \dots & \langle b_1 | \hat{A} | b_i \rangle & \dots \\ \langle b_2 | \hat{A} | b_1 \rangle & \langle b_2 | \hat{A} | b_2 \rangle & \dots & \langle b_2 | \hat{A} | b_i \rangle & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \langle b_i | \hat{A} | b_1 \rangle & \langle b_i | \hat{A} | b_2 \rangle & \dots & \langle b_i | \hat{A} | b_i \rangle & \dots \end{pmatrix}. \quad (20.9)$$

Визначимо умови ермітовості для операторів, заданих у матричній формі. Умова ермітовості є частковою умовою операторного спряження, коли оператори

$$\hat{A}^+ = \hat{A}. \quad (20.10)$$

Запишемо умову спряженості оператора  $\hat{A}$  в матричній формі. За означенням,

$$\int \psi_a^*(x) \hat{A}(x) \psi_b(x) dx = \int [\hat{A}^+(x) \psi_a(x)]^* \psi_b(x) dx. \quad (20.11)$$

Урахувавши, що  $\psi_a(x) = \langle x | a \rangle$ ,  $\psi_b(x) = \langle x | b \rangle$  і  $\int dx \langle a | x \rangle \hat{A}(x) \langle x | b \rangle \equiv \langle a | \hat{A} | b \rangle$ , рівняння (20.11) перепишемо в матричній формі:

$$\langle a | \hat{A} | b \rangle = \langle b | \hat{A}^+ | a \rangle^* \quad (20.12)$$

або

$$\langle b | \hat{A}^+ | a \rangle = \langle a | \hat{A} | b \rangle^*.$$

Отже, *матриця спряженого оператора  $\hat{A}^+$  дорівнює транспонованій комплексно-спряженій матриці оператора  $\hat{A}$* . Якщо оператор  $\hat{A}$  ермітів і справджується умова (20.10), то рівність (20.12) переходить у таку:

$$\langle a | \hat{A} | b \rangle = \langle b | \hat{A} | a \rangle^*. \quad (20.13)$$

Ми вивели умову спряження (20.12) та умову ермітовості (20.13) для оператора в матричній формі. Матриця ермітового оператора дорівнює транспонованій комплексно-спряженій, або: в ермітовій матриці елементи, що лежать симетрично відносно головної діагоналі, є взаємно комплексно-спряженими, а елементи головної діагоналі — дійсні числа.

У своєму власному зображенні оператор є діагональною матрицею. Справді, недіагональні елементи  $\langle a_i | \hat{A} | a_j \rangle = a_j \langle a_i | a_j \rangle$  дорівнюють нулю, а діагональні  $\langle a_i | \hat{A} | a_i \rangle$  — власним значенням. Секулярне рівняння набирає вигляду

$$\Delta = \begin{vmatrix} a_1 - a & 0 & 0 & \dots & 0 & \dots \\ 0 & a_2 - a & 0 & \dots & 0 & \dots \\ 0 & 0 & a_3 - a & \dots & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & a_i - a & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0. \quad (20.14)$$

Тому розв'язання секулярного рівняння (20.8) і знаходження власних значень еквівалентні діагоналізації матриці ( $A$ ).

Кожна окрема власна функція оператора  $\hat{A}$  для власного значення  $a_i$  в  $b$ -зображенні, як і оператор, записується сукупністю чисел:  $\langle b_1 | a_i \rangle$ ,  $\langle b_2 | a_i \rangle$ , ..., які зручно представити матрицею-стовпчиком:

$$(\langle b | a_i \rangle) = \begin{pmatrix} \langle b_1 | a_i \rangle \\ \langle b_2 | a_i \rangle \\ \dots \end{pmatrix}. \quad (20.15)$$

Комплексно-спряженій власній функції  $\langle a_i | b \rangle$  відповідає спряжена матриця

$$(\langle a_i | b \rangle) = \begin{pmatrix} \langle b_1 | a_i \rangle \\ \langle b_2 | a_i \rangle \\ \dots \end{pmatrix}^+. \quad (20.16)$$

За умовою (20.12), це транспонована однорядкова матриця

$$(\langle a_i | b \rangle) = (\langle a_i | b_1 \rangle, \langle a_i | b_2 \rangle, \dots). \quad (20.17)$$

Умову нормування запишемо так:

$$(\langle a_i | b_1 \rangle, \langle a_i | b_2 \rangle, \dots) \begin{pmatrix} \langle b_1 | a_j \rangle \\ \langle b_2 | a_j \rangle \\ \dots \end{pmatrix} = \langle a_i | a_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (20.18)$$

Операторному рівнянню на власні функції та на власні значення  $\hat{A}(x)\psi_{a_i}(x) = a_i\psi_{a_i}(x)$  відповідає матричне рівняння вигляду

$$\begin{pmatrix} \langle b_1|\hat{A}|b_1\rangle, & \langle b_1|\hat{A}|b_2\rangle, & \dots \\ \langle b_2|\hat{A}|b_1\rangle, & \langle b_2|\hat{A}|b_2\rangle, & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle b_1|a_i\rangle \\ \langle b_2|a_i\rangle \\ \dots \end{pmatrix} = a_i \begin{pmatrix} \langle b_1|a_i\rangle \\ \langle b_2|a_i\rangle \\ \dots \end{pmatrix}, \quad (20.19)$$

або коротко

$$(\hat{A}) (\langle b|a_i\rangle) = a_i (\langle b|a_i\rangle). \quad (20.20)$$

Рівняння на власні функції та на власні значення для спряженого оператора матимуть вигляд

$$\left( (\hat{A}) (\langle b|a_i\rangle) \right)^+ = a_i^* (\langle b|a_i\rangle)^+. \quad (20.21)$$

Спряжене від добутку операторів дорівнює добутку спряжених операторів, записаних у зворотному порядку. Тоді рівняння (20.21) перепишемо так:

$$(\langle a_i|b\rangle) (A)^+ = a_i^* (\langle a_i|b\rangle). \quad (20.22)$$

Зауважимо, що спряжений оператор діє на власну функцію, розміщену ліворуч від нього.

У розкритій формі рівняння (20.22), на відміну від (20.19), матиме вигляд

$$(\langle a_i|b_1\rangle, \langle a_i|b_2\rangle \dots) \begin{pmatrix} \langle b_1|\hat{A}|b_1\rangle & \langle b_1|\hat{A}|b_2\rangle & \dots \\ \langle b_2|\hat{A}|b_1\rangle & \langle b_2|\hat{A}|b_2\rangle & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} = a_i^* (\langle a_i|b_1\rangle, \langle a_i|b_2\rangle \dots).$$

Тут використано співвідношення (20.9) для матриці спряженого оператора. В разі ермітових операторів  $a_i^* = a_i$ .

Отже, оператором, записаним у матричній формі, можна діяти як зліва направо на функції  $\psi$ , як у (20.20), так і справа наліво на функції  $\psi^*$  за формулою (20.22).

## 21

### УНІТАРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ

Ключову роль у математичному апараті квантової теорії відіграють унітарні перетворення й пов'язані з ними задачі. З цим важливим

поняттям ми вже стикалися в попередніх главах. Тепер ґрунтовніше розглянемо математичну й фізичну суть унітарних перетворень.

У гільбертовому просторі  $\mathcal{H}$  векторів стану квантової системи можна вибрати довільні ортонормовані базисні системи. Ми вже знаємо зручне правило вибору ортонормованого базису як сукупності власних векторів ермітового оператора, який ставиться у відповідність певній спостережуваній динамічній фізичній величині.

Нехай  $|a_n\rangle$  — ортонормований базис, вектори якого є власними векторами ермітового оператора  $\hat{A}$ :

$$\hat{A}|a_n\rangle = a_n|a_n\rangle. \quad (21.1)$$

Розглянемо деякий лінійний обмежений оператор  $\hat{T}$ , що діє в гільбертовому просторі векторів стану. Діючи цим оператором на кожний вектор ортонормованого базису  $|a_n\rangle$ ,

$$\hat{T}|a_n\rangle = |b_n\rangle, \quad (21.2)$$

дістанемо нову сукупність векторів  $|b_n\rangle$ .

Будемо вимагати, щоб зв'язок між векторами  $|a_n\rangle$  і  $|b_n\rangle$  для всіх значень  $n$  був однозначним. А це, за відомою математичною теоремою, означає, що оператор  $\hat{T}$  має обернений оператор  $\hat{T}^{-1}$ , який так само визначений на всьому просторі  $\mathcal{H}$ :

$$\hat{T}^{-1}|b_n\rangle = |a_n\rangle. \quad (21.3)$$

В операторній формі означення оберненого оператора можна записати рівняннями

$$\hat{T}\hat{T}^{-1} = \hat{T}^{-1}\hat{T} = 1. \quad (21.4)$$

Сукупність векторів  $|b_n\rangle$ , генерована дією оператора  $\hat{T}$  на ортонормований базис  $|a_n\rangle$ , уже, взагалі кажучи, не утворюватиме базис. Тому на оператор  $\hat{T}$  накладемо такі додаткові умови, щоб множина векторів  $|b_n\rangle$  була повною й ортонормованою в просторі  $\mathcal{H}$ . Це означає, що мають виконуватись умови

$$\langle b_n|b_m\rangle = \delta_{n,m}; \quad \sum_n |b_n\rangle\langle b_n| = 1, \quad (21.5)$$

які можна переписати ще й так:

$$\langle a_n|\hat{T}^+\hat{T}|a_m\rangle = \delta_{n,m}; \quad \sum_n \hat{T}|a_n\rangle\langle a_n|\hat{T}^+ = 1. \quad (21.6)$$

З останніх формул одразу випливають такі операторні співвідношення:

$$\hat{T}^+\hat{T} = \hat{T}\hat{T}^+ = 1.$$

Порівнюючи з умовою (21.4) існування оберненого до  $\hat{T}$  оператора, приходимо до операторної рівності

$$\hat{T}^{-1} = \hat{T}^+. \quad (21.7)$$

Оператор, який задовольняє рівність (21.7), називають *унітарним*.

Отже, *унітарний оператор лінійний і має обернений оператор, який збігається зі спряженим оператором*. Усі ці властивості є безпосереднім наслідком того, що унітарний оператор, діючи на вектори повного ортонормованого базису, переводить їх однозначно у вектори, що також утворюють повний ортонормований базис. Ця ситуація нагадує поворот ортогональної системи координат евклідового скінченновимірного простору.

Оскільки  $|b_n\rangle$  є базисом у гільбертовому просторі векторів стану, то можна поставити питання про пошук такого лінійного ермітового оператора  $\hat{B}$ , визначеного в цьому просторі, власні вектори якого збігаються з системою  $|b_n\rangle$ :

$$\hat{B}|b_n\rangle = b_n|b_n\rangle. \quad (21.8)$$

Тут  $b_n$  — власні значення оператора  $\hat{B}$ .

Використавши формули (21.2) і (21.4), рівняння (21.8) можна звести до вигляду

$$\hat{T}^{-1}\hat{B}\hat{T}|a_n\rangle = b_n|a_n\rangle. \quad (21.9)$$

Порівнявши з рівнянням (21.1), побачимо, що оператор  $\hat{B}$  має бути таким, щоб виконувалась операторна рівність

$$\hat{T}^{-1}\hat{B}\hat{T} = \hat{A}, \quad (21.10)$$

а для власних значень відповідно маємо  $b_n = a_n$ . З виразу (21.10) одразу можна записати

$$\hat{B} = \hat{T}\hat{A}\hat{T}^{-1}. \quad (21.11)$$

Отже, з наведених вище міркувань випливають такі висновки. *В гільбертовому просторі векторів стану квантової системи можна вводити різні повні ортонормовані базисні системи. Всі такі базиси унітарно-еквівалентні, тобто перехід від одного базису до іншого здійснюється через дію унітарного оператора.*

Пропонуємо читачам самостійно переконатися в тому, що при унітарних перетвореннях спостережувані значення фізичних величин (таких, як середнє квантово-механічне від оператора чи квадрат модуля хвильової функції) не змінюються.

# ПРИКЛАДИ ОПЕРАТОРІВ, ЇХ ВЛАСНИХ ФУНКЦІЙ І ЗНАЧЕНЬ

Кожній фізичній величині відповідає лінійний ермітів оператор. У власному зображенні його матриця діагональна, й уздовж головної діагоналі розміщені всі власні значення. В зображенні іншої фізичної величини, оператор якої не комутує з даним, розглядуваний оператор має недіагональну матрицю або виражається певною диференціальною операцією. Розглянемо деякі важливі оператори та їх власні функції в різних зображеннях.



## ОПЕРАТОР ІМПУЛЬСУ

У координатному зображенні імпульсові частинки  $\mathbf{p}$  відповідає оператор  $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ , декартові компоненти якого

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

Компоненти оператора імпульсу  $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$  комутують між собою.

Розглянемо спочатку оператор  $\hat{p}_x$ . У діракових позначеннях рівняння на власні функції має вигляд

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \langle x|p_x \rangle = p_x \langle x|p_x \rangle. \quad (22.1)$$

Розв'язком цього рівняння буде функція

$$\langle x|p_x \rangle = C e^{\frac{i}{\hbar} p_x x}. \quad (22.2)$$

Константа  $C$  визначається з умови нормування. Як показано в п. 1, є два способи нормування функції  $\langle x|p_x \rangle$ :

- за граничних умов періодичності координата  $x$  набуває значень усередині відрізка  $0 \leq x \leq L$ , а функція  $\langle x|p_x \rangle$  — періодична з періодом  $L$ . Звідси нормована власна функція оператора  $\hat{p}_x$

$$\langle x|p_x \rangle = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{\frac{i}{\hbar} p_x x}; \quad p_x = \frac{2\pi\hbar}{L} n_x;$$

- якщо координата  $x$  набуває всіх значень по осі абсцис у межах  $-\infty \leq x \leq \infty$ , то на власні значення  $p_x$  не накладається жодних обмежень; спектр  $p_x$  неперервний. У цьому разі власна функція ортонормуватиметься на  $\delta$ -функцію Дірака й матиме вигляд

$$\langle x|p_x \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar} p_x x},$$

де  $p_x$  — довільні.

Те саме можна сказати про компоненти оператора імпульсу  $\hat{p}_y$  і  $\hat{p}_z$ .

Власна функція повного оператора імпульсу  $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$  дорівнюватиме добутку власних функцій  $\langle x|p_x\rangle\langle y|p_y\rangle\langle z|p_z\rangle$ . Це видно хоча б з того, що в рівнянні  $\hat{\mathbf{p}}\langle\mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle = \mathbf{p}\langle\mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle$  відокремлюються змінні. Справді, рівняння на власні значення оператора  $\hat{\mathbf{p}}$  у декартовій системі координат

$$-i\hbar\left(\mathbf{i}\frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j}\frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k}\frac{\partial}{\partial z}\right)\langle xyz|p_x p_y p_z\rangle = (p_x\mathbf{i} + p_y\mathbf{j} + p_z\mathbf{k})\langle xyz|p_x p_y p_z\rangle$$

розпадається на сукупність трьох рівнянь типу (22.1) відповідно для  $p_x$ ,  $p_y$  і  $p_z$ , і можлива заміна функції  $\langle xyz|p_x p_y p_z\rangle$  добутком трьох функцій.

Отже, нормована в об'ємі періодичності власна функція повного імпульсу частинки

$$\langle\mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}}.$$

Тут  $V = L^3$ . Імпульс

$$\mathbf{p} = p_x\mathbf{i} + p_y\mathbf{j} + p_z\mathbf{k} = \frac{2\pi\hbar}{L}(n_x\mathbf{i} + n_y\mathbf{j} + n_z\mathbf{k}), \quad (22.3)$$

де  $n_x, n_y, n_z$  — цілі числа.

Якщо координата  $\mathbf{r}$  набуває всіх значень у межах простору, то  $\langle\mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle$  ортонормується на тривимірну  $\delta$ -функцію Дірака. Тоді нормована власна функція оператора імпульсу  $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$

$$\langle\mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle = \frac{1}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}}e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}}, \quad (22.4)$$

де тепер спектр власних значень оператора  $\hat{\mathbf{p}}$  неперервний.

## 23

### ОПЕРАТОР МОМЕНТУ ІМПУЛЬСУ

Квантовий оператор орбітального моменту кількості руху визначимо за аналогією з класичною величиною  $\mathbf{L} = [\mathbf{r} \times \mathbf{p}]$ :

$$\hat{\mathbf{L}} = [\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}] = -i\hbar[\hat{\mathbf{r}} \times \nabla], \quad (23.1)$$

де  $[\times]$  означає векторний добуток.

Декартовими компонентами  $\hat{L}$  є оператори

$$\begin{aligned}\hat{L}_x &= y\hat{p}_z - z\hat{p}_y = -i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right); \\ \hat{L}_y &= z\hat{p}_x - x\hat{p}_z = -i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right); \\ \hat{L}_z &= x\hat{p}_y - y\hat{p}_x = -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right).\end{aligned}\quad (23.2)$$

Оператори  $\hat{L}_x$ ,  $\hat{L}_y$ ,  $\hat{L}_z$  не комутують між собою. Мають місце переставні співвідношення

$$\begin{aligned}\hat{L}_x\hat{L}_y - \hat{L}_y\hat{L}_x &= i\hbar\hat{L}_z; \\ \hat{L}_y\hat{L}_z - \hat{L}_z\hat{L}_y &= i\hbar\hat{L}_x; \\ \hat{L}_z\hat{L}_x - \hat{L}_x\hat{L}_z &= i\hbar\hat{L}_y.\end{aligned}\quad (23.3)$$

Справді, для операторів  $\hat{L}_x$  і  $\hat{L}_y$ , наприклад, можна записати:

$$\hat{L}_x\hat{L}_y = (y\hat{p}_z - z\hat{p}_y)\hat{L}_y = -i\hbar y\hat{p}_x + \hat{L}_y y\hat{p}_z + i\hbar x\hat{p}_y - \hat{L}_y z\hat{p}_y = i\hbar\hat{L}_z + \hat{L}_y\hat{L}_x.$$

Звідси випливає перше комутативне співвідношення (23.3). Легко переконатися, що компоненти оператора  $\hat{L}$  комутують з оператором  $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$ :

$$\begin{aligned}\hat{L}_x\hat{L}^2 - \hat{L}^2\hat{L}_x &= 0; \\ \hat{L}_y\hat{L}^2 - \hat{L}^2\hat{L}_y &= 0; \\ \hat{L}_z\hat{L}^2 - \hat{L}^2\hat{L}_z &= 0.\end{aligned}\quad (23.4)$$

З урахуванням (23.3) це означає, що серед чотирьох операторів  $\hat{L}^2$ ,  $\hat{L}_x$ ,  $\hat{L}_y$ ,  $\hat{L}_z$  тільки  $\hat{L}^2$  й одна з трьох складових  $\hat{L}_x$ ,  $\hat{L}_y$ ,  $\hat{L}_z$  мають спільну систему власних функцій. Якщо вимірюють  $\hat{L}_z$  і  $\hat{L}^2$ , то  $\hat{L}_x$  і  $\hat{L}_y$  — невизначені. Неточність вимірювань цих складових виражається співвідношенням невизначеностей (9.5):

$$\Delta\hat{L}_x\Delta\hat{L}_y \geq \langle \hbar\hat{L}_z \rangle, \quad (23.5)$$

де

$$\Delta\hat{L}_x = \sqrt{2D(\hat{L}_x)}; \quad D(\hat{L}_x) = \langle (\hat{L}_x - \langle \hat{L}_x \rangle)^2 \rangle.$$

Серед чотирьох матриць  $(\hat{L}_x)$ ,  $(\hat{L}_y)$ ,  $(\hat{L}_z)$  і  $(\hat{L}^2)$  водночас діагональними можуть бути лише дві, тобто  $(\hat{L}^2)$  і  $(\hat{L}_z)$ , або  $(\hat{L}^2)$  і  $(\hat{L}_x)$ , або, нарешті,  $(\hat{L}^2)$  і  $(\hat{L}_y)$ . Зазвичай розглядають  $\hat{L}^2$  і  $\hat{L}_z$ , бо  $\hat{L}_z$ , записане у сферичній системі координат, має найпростішу форму.

Записані в матричній формі рівняння (23.3) і (23.4) повністю визначають оператор моменту імпульсу незалежно від того, в якому зображенні його задано. Як правило, для рівнянь у матричній формі використовується власне зображення. Розв'язавши їх, знаходять множину власних значень операторів  $\hat{L}^2$  і  $\hat{L}_z$  та явну структуру матриць операторів  $\hat{L}_x$  і  $\hat{L}_y$  у зображенні власних значень  $L^2$  і  $L_z$ . Результати такого розв'язання децю несподівані. Знайдена з рівнянь (23.3), (23.4) множина власних значень  $L^2$  і  $L_z$  буде ширшою від тієї, яку визначають, розв'язуючи диференціальні рівняння для операторів (23.1) і (23.2), рівняння на власні функції та власні значення операторів  $\hat{L}^2$  і  $\hat{L}_z$ . Це означає, що простір моменту імпульсу більший за простір орбітального моменту імпульсу, що задається означеннями (23.1) і (23.2).

Послідовно проаналізуємо момент імпульсу на основі означень (23.1) і (23.4).

Розглянемо спочатку власні функції та власні значення орбітального моменту імпульсу, виходячи з рівнянь

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 \langle xyz | L^2 \rangle &= L^2 \langle xyz | L^2 \rangle; \\ \hat{L}_z \langle xyz | L_z \rangle &= L_z \langle xyz | L_z \rangle. \end{aligned} \quad (23.6)$$

Записані в явній формі в координатному зображенні в декартовій системі координат вони дуже складні; змінні в них не відокремлюються. Відокремлювати змінні можна в сферичній системі координат, яка задається набором змінних  $\{r, \theta, \varphi\}$ , де

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}; \quad \theta = \arctg \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z}; \quad \varphi = \arctg \frac{y}{x}. \quad (23.7a)$$

Обернене перетворення

$$x = r \sin \theta \cos \varphi; \quad y = r \sin \theta \sin \varphi; \quad z = r \cos \theta, \quad (23.7b)$$

де  $0 \leq r \leq \infty$ ,  $0 \leq \theta \leq \pi$ ,  $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ .

Використавши відповідні співвідношення у формулах (23.2), дістанемо

$$\begin{aligned}\hat{L}^2 &= -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\}; \\ \hat{L}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}; \\ \hat{L}_y &= -i\hbar \left\{ \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \sin \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\}; \\ \hat{L}_x &= -i\hbar \left\{ -\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cos \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\}.\end{aligned}\tag{23.8}$$

Щоб знайти ці вирази, ми скористалися правилами диференціювання функції від неявного аргументу та співвідношеннями (23.76). Для деякої функції  $f(x, y, z)$  дістаємо

$$\begin{aligned}\frac{\partial f}{\partial \varphi} &= \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \varphi} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \varphi} + \frac{\partial f}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \varphi} = -y \frac{\partial f}{\partial x} + x \frac{\partial f}{\partial y}; \\ \frac{\partial f}{\partial \theta} &= \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \theta} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \theta} + \frac{\partial f}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \theta} = \frac{zx}{\rho} \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{yz}{\rho} \frac{\partial f}{\partial y} - \rho \frac{\partial f}{\partial z},\end{aligned}$$

де  $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$ .

Помноживши перше співвідношення на  $-i\hbar$ , матимемо вираз для  $\hat{L}_z f(x, y, z)$ . Помноживши перше співвідношення на  $-\frac{yz}{\rho^2}$ , а друге на  $\frac{x}{\rho}$  і врахувавши, що  $x^2 + y^2 = \rho^2$ , дістанемо

$$z \frac{\partial f}{\partial x} - x \frac{\partial f}{\partial z} = \cos \varphi \frac{\partial f}{\partial \theta} - \sin \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial f}{\partial \varphi}.$$

Помноживши обидві частини на  $-i\hbar$ , знайдемо вираз для  $\hat{L}_y f$ . Якщо обидві частини рівності помножити відповідно на  $-\frac{xz}{\rho^2}$  і  $-\frac{y}{\rho}$  і знову додати, то дістанемо вираз для оператора  $\hat{L}_x f$ .

Беручи суму квадратів другої, третьої та четвертої з формул (23.8), дістанемо вже записаний у першій формулі вираз для  $\hat{L}^2$  у сферичній системі координат.

Розглянемо тепер рівняння на власні функції та на власні значення операторів  $\hat{L}^2$  і  $\hat{L}_z$ . Ці оператори, згідно з (23.4), комутують між собою, а отже, мають спільну систему власних функцій. Як це виглядатиме в результаті розв'язання рівнянь, побачимо незабаром.

У рівняннях (23.6), записаних вже у сферичній системі координат (23.7а), змінні відокремлюються. Для другого рівняння на власні функції та власні значення оператора  $\hat{L}_z$  маємо

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \langle \varphi | L_z \rangle = L_z \langle \varphi | L_z \rangle. \quad (23.9)$$

Це рівняння подібне до (22.1), і його розв'язком є

$$\langle \varphi | L_z \rangle = c \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} L_z \varphi \right\}. \quad (23.10)$$

Оскільки змінна  $\varphi$  набирає значень від 0 до  $2\pi$ , то власна функція  $\langle \varphi | L_z \rangle$  має бути періодичною по  $\varphi$  із періодом  $2\pi$ :

$$\langle \varphi + 2\pi n | L_z \rangle = \langle \varphi | L_z \rangle.$$

Це можливо тоді, коли в (23.10) виконується рівність

$$L_z = \hbar m, \quad (23.11)$$

де  $m$  — довільне ціле число;  $\hbar m$  — власне значення  $z$ -компоненти оператора орбітального моменту імпульсу. Числа  $m$  називають *азимутальними, або магнітними, квантовими числами* орбітального моменту імпульсу.

Далі власні функції  $\langle \varphi | L_z \rangle$  позначатимемо  $\langle \varphi | m \rangle$ , тобто  $\langle \varphi | L_z \rangle \equiv \langle \varphi | m \rangle$ .

З умови нормування для функції (23.10)

$$\int_0^{2\pi} |\langle \varphi | m \rangle|^2 d\varphi = 1$$

знаходимо  $c = 1/\sqrt{2\pi}$ .

Отже, власною функцією оператора  $\hat{L}_z$  у сферичній системі координат буде

$$\langle \varphi | m \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}. \quad (23.12)$$

Система власних функцій  $\langle \varphi | m \rangle$  повна й ортонормована. Умову ортонормованості функцій  $\langle \varphi | m \rangle$  і  $\langle \varphi | m' \rangle$  запишемо у вигляді

$$\int_0^{2\pi} \langle m | \varphi \rangle \langle \varphi | m' \rangle d\varphi = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(m'-m)\varphi} d\varphi = \delta_{m'm}.$$

Тепер розглянемо оператор  $\hat{L}^2(\theta, \varphi)$ , який у явному вигляді наведено в першій із формул (23.8). Його власні функції  $\langle \theta, \varphi | L^2 \rangle$  і власні значення  $L^2$  знайдемо з рівняння

$$-\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} \langle \theta, \varphi | L^2 \rangle = L^2 \langle \theta, \varphi | L^2 \rangle. \quad (23.13)$$

Останній доданок у лівій частині рівняння відповідає оператору  $\frac{1}{\sin^2 \theta} \hat{L}_z^2$ . Для оператора  $\hat{L}_z^2$  уже відомі власні значення (23.11) і власні функції (23.12). Як бачимо, змінні в рівнянні відокремлюються. У власної функції мають бути індекси, й тоді її слід записувати у вигляді  $\langle \theta, \varphi | L^2, m \rangle$ . Скористаємося підстановкою

$$\langle \theta, \varphi | L^2, m \rangle = \langle \theta | L^2, m \rangle \langle \varphi | m \rangle, \quad (23.14)$$

де  $\langle \varphi | m \rangle$  — уже відома з (23.12) власна функція  $L_z$ .

Після дії оператора  $\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$  на  $\langle \varphi | m \rangle$  рівняння (23.13) спрощується. Помножимо обидві його частини на  $\langle m | \varphi \rangle$  і проінтегруємо по  $\varphi$ , скориставшись умовою нормування. В результаті кутова змінна  $\varphi$  у рівнянні (23.13) може бути виключена. Дістанемо

$$-\hbar^2 \left\{ \frac{d}{dx} (1-x^2) \frac{d}{dx} - \frac{m^2}{1-x^2} \right\} \langle x | L^2, m \rangle = L^2 \langle x | L^2, m \rangle, \quad (23.15)$$

де введено змінну  $x \equiv \cos \theta$ , яка набирає значень в інтервалі  $-1 \leq x \leq 1$ .

При  $m = 0$  рівняння (23.15) має форму стандартного рівняння для поліномів Лежандра, тільки якщо  $L^2 = \hbar^2 l(l+1)$ , де  $l = 0; 1; 2; \dots$  — ціле додатне число. Отже,

$$\langle x | L^2, m \rangle = P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l. \quad (23.16)$$

Якщо  $m \neq 0$ , то розв'язками рівняння (23.15) є приєднані поліноми Лежандра

$$\begin{aligned} \langle x | L^2, m \rangle &= C_{lm} P_l^m = C_{lm} (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_l(x) = \\ &= \frac{C_{lm}}{2^l l!} (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{l+|m|}}{dx^{l+|m|}} (x^2 - 1)^l, \end{aligned} \quad (23.17)$$

у чому легко переконатися, підставивши в (23.15) вираз (23.17). Константи  $C_{lm}$  визначають з умов нормування

$$\int_{-1}^{+1} |\langle x | L^2, m \rangle|^2 dx = |C_{lm}|^2 \int_{-1}^{+1} P_l^m(x) dx = 1.$$

Вони становлять

$$C_{lm} = \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}$$

Зазначимо, що коефіцієнти рівняння (23.15) мають особливі точки при  $x = \pm 1$ . У загальному випадку рівняння (23.15) при заданому  $m^2$  має безліч розв'язків, однак скінченні розв'язки на проміжку  $[-1; 1]$  будуть лише, якщо  $L^2 = \hbar^2 l(l+1)$ , а  $l = 0; 1; 2; \dots$ . Тільки тоді  $\langle x | L^2, m \rangle$  збігатиметься з приєднаними поліномами Лежандра.

Отже, знайдено систему власних функцій операторів  $\hat{L}^2$  і  $\hat{L}_z$ . Система функцій  $\langle \varphi | m \rangle$  — повна й ортонормована для  $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ . Система сферичних функцій  $C_{lm} P_l^m(\theta) \langle \varphi | m \rangle$  повна й ортонормована для  $0 \leq \theta \leq \pi$  і  $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ .

З означення приєданого полінома Лежандра [формула (23.17)] випливає, що  $|m|$  не може перевищувати  $l$ , бо максимальний степінь  $x$  у поліномі  $(x^2 - 1)^l$  дорівнює  $2l$ . Отже, для квантового числа  $m$  маємо

$$-l \leq m \leq l.$$

Ця важлива нерівність установлює обмеження на можливі значення проекції орбітального моменту імпульсу  $\hat{L}_z$ . Максимальне значення  $L_z$  дорівнює  $\hbar l$ , мінімальне  $-\hbar l$ . Усі можливі  $L_z$  набувають низки значень:  $-\hbar l, -\hbar(l-1), \dots, 0, \dots, \hbar(l-1), \hbar l$ .

З наведених співвідношень видно, що момент кількості руху квантується. Найменша відстань між двома послідовними його значеннями дорівнює  $\hbar$ .

Число  $l$  — квантове число орбітального моменту імпульсу  $L$ . Індексами власної функції оператора  $\hat{L}^2$  будуть числа  $l$  і  $m$ . Тому далі писатимемо  $\langle \theta \varphi | l, m \rangle$  замість  $\langle \theta \varphi | L^2, m \rangle$ .

Підсумуємо.

Оператор  $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$ ; його власні функції

$$\langle \varphi | m \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi};$$

його власні значення

$$L_z = \hbar m, \quad -l \leq m \leq l, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l. \quad (23.18)$$

Оператор квадрата орбітального моменту імпульсу

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



її власні функції

$$\langle \theta, \varphi | l, m \rangle = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi} = Y_{lm}(\theta, \varphi); \quad (23.19a)$$

її власні значення

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1), \quad l = 0; 1; 2; \dots \quad (23.19б)$$

Функцію  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  називають *сферичною*. Явні вирази для чотирьох перших гармонік такі:

$$Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}; \quad Y_{1,0} = \left\{ \frac{3}{4\pi} \right\}^{1/2} \cos \theta;$$

$$Y_{1,1} = \left\{ \frac{3}{8\pi} \right\}^{1/2} \sin \theta e^{i\varphi}; \quad Y_{1,-1} = \left\{ \frac{3}{8\pi} \right\}^{1/2} \sin \theta e^{-i\varphi}.$$

Серед численних задач квантової механіки матимемо справу із сферично-симетричними потенціалами. Одним з інтегралів руху тут буде квадрат моменту кількості руху, і квантовий стан визначатиметься, зокрема, квантовим числом  $l$ .

Проте  $l$  характеризує не лише момент кількості руху, а й парність квантового стану. Виконаємо, зокрема, відбиття відносно початку координат. При цьому радіус-вектор  $\mathbf{r}$  переходить у  $-\mathbf{r}$ . У сферичній системі це означає:  $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}$ ,  $\theta \rightarrow \pi - \theta$ ,  $\varphi \rightarrow \varphi + \pi$ . Хвильова функція  $\langle \theta \varphi | l, m \rangle$  переходить у  $\langle \pi - \theta, \varphi + \pi | l, m \rangle$ . Радіальна частина хвильової функції внаслідок перетворення відбиття не змінюється. Поведінка сферичної функції  $Y_{lm}$ , згідно з формулою (23.19а), визначається поведінкою  $e^{im\varphi}$  і  $P_l^m(\cos \theta)$ . Парність  $e^{im\varphi}$  при перетворенні  $\varphi \rightarrow \varphi + \pi$  визначається величиною  $|m|$ : для  $|m|$  непарного  $\langle \varphi | m \rangle$  змінює знак, для  $|m|$  парного — не змінює. Отже,

$$e^{im\varphi} = (-1)^{|m|} e^{im(\varphi+\pi)}.$$

Далі парність приєданого полінома Лежандра визначається величиною  $l - |m|$ . Справді, в (23.17), взявши  $l + |m|$  похідних по  $x$ , дістанемо многочлен степеня  $l - |m|$ . Отже, внаслідок заміни  $\theta \rightarrow \pi - \theta$

$$P_l^m(\cos \theta) = (-1)^{l-|m|} P_l^m(\cos(\pi - \theta)).$$

Сумарна парність сферичної функції буде

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^l Y_{lm}(\pi - \theta, \varphi + \pi).$$

Маємо парну функцію при  $l$  парному й непарну — при  $l$  непарному. Отже, квантове число  $l$  характеризує також парність квантової функції.

Для розрахунку власних функцій і власних значень оператора орбітального моменту імпульсу ми використали координатне зображення, записавши рівняння на власні значення у формі диференціальних рівнянь. Як уже зазначалося, для знаходження власних значень оператора моменту імпульсу достатньо лише переставних співвідношень (23.3).

**Повний момент кількості руху.** Знайдемо тепер власні значення моменту імпульсу з рівнянь (23.3) і (23.4), записаних у власному зображенні. Для цього слід виходити з переставних співвідношень для  $\hat{L}^2$  і  $\hat{L}_z$ . У цих зображеннях матриці  $\hat{L}^2$  і  $\hat{L}_z$  діагональні, а матриці  $\hat{L}_x$  і  $\hat{L}_y$  мають бути діагональними по  $l$ , бо  $\hat{L}^2$  і  $\hat{L}_x$  та  $\hat{L}_y$  комутовують між собою, й недіагональними по  $m$ . Не будемо обмежуватися значеннями для  $l$  і  $m_l$ , які задаються виразами (23.18) і (23.196), а поставимо завдання знайти їх знову. Тепер квантові числа  $L^2$  позначимо через  $j$ , а квантові числа  $L_z$  — через  $m$ . Замість  $L_x$  і  $L_y$  розглянемо їх лінійні комбінації

$$\hat{M}^+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y; \quad \hat{M} = \hat{L}_x - i\hat{L}_y.$$

Оператори  $\hat{M}$  і  $\hat{M}^+$  взаємно спряжені й обидва вони неермітові. Тоді

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 &= \hat{L}_z^2 + \frac{1}{2}(\hat{M}^+\hat{M} + \hat{M}\hat{M}^+); \\ \hat{L}_x &= \frac{1}{2}(\hat{M}^+ + \hat{M}); \quad \hat{L}_y = \frac{1}{2i}(\hat{M}^+ - \hat{M}). \end{aligned} \quad (23.20)$$

Переставні співвідношення (23.3) і (23.4) запишемо в такій формі:

$$\hat{L}_z\hat{L}^2 - \hat{L}^2\hat{L}_z = 0; \quad \hat{M}^+\hat{L}^2 - \hat{L}^2\hat{M}^+ = 0; \quad \hat{M}\hat{L}^2 - \hat{L}^2\hat{M} = 0; \quad (23.21)$$

$$\hat{L}_z\hat{M}^+ + \hat{M}^+\hat{L}_z = \hbar\hat{M}^+; \quad (23.22)$$

$$\hat{M}^+\hat{M} - \hat{M}\hat{M}^+ = 2\hbar\hat{L}_z. \quad (23.23)$$

Із цих співвідношень визначимо матриці  $\hat{L}^2$ ,  $\hat{L}_x$ ,  $\hat{L}_y$  і  $\hat{L}_z$ . Виходимо з того, що матриці  $\hat{L}^2$  і  $\hat{L}_z$  діагональні. На головній діагоналі розміщені власні значення  $L^2$  і  $L_z$ . Матричні елементи нумеруються квантовими числами  $j$  і  $m$ . Матриця  $L^2$  — діагональна по  $m$ , бо  $\hat{L}^2$  і  $\hat{L}_z$  комутивні. З того, що  $L^2$  є квадратом повного моменту імпульсу, а  $L_z$  —  $z$ -складова моменту імпульсу, випливає, що квантове число  $j$  обмежує значення  $m$ ; це зафіксовано у формулі (23.20) для  $\hat{L}^2$ .

Зі співвідношень (23.21) випливає, що матриці  $\hat{L}_z$ ,  $\hat{M}^+$  і  $\hat{M}$  діагональні по  $j$ . Справді, для довільного елемента матриці  $(\hat{M}^+\hat{L}^2 - \hat{L}^2\hat{M}^+)$

дістанемо

$$\langle m_1, j_1 | \hat{M}^+ \hat{L}^2 | m_2, j_2 \rangle - \langle m_1, j_1 | \hat{L}^2 \hat{M}^+ | m_2, j_2 \rangle = 0,$$

або, зваживши на діагональність  $\hat{L}^2$  по  $j$  і по  $m$ , матимемо

$$\begin{aligned} \langle m_1, j_1 | \hat{M}^+ | m_2, j_2 \rangle \langle j_2 | \hat{L}^2 | j_2 \rangle - \langle j_1 | \hat{L}^2 | j_1 \rangle \langle j_1, m_1 | \hat{M}^+ | m_2, j_2 \rangle = \\ = \langle j_1, m_1 | \hat{M}^+ | m_2, j_2 \rangle (\langle j_2 | \hat{L}^2 | j_2 \rangle - \langle j_1 | \hat{L}^2 | j_1 \rangle) = 0. \end{aligned}$$

Звідси видно, що при  $j_1 \neq j_2$  буде  $\langle j_1, m_1 | \hat{M}^+ | j_2, m_2 \rangle = 0$ , а при  $j_1 = j_2$  матричні елементи можуть бути ненульовими. Тому шукатимемо тільки діагональні по  $j$  елементи матриць  $\hat{L}_z$ ,  $\hat{M}$  і  $\hat{M}^+$ , бо всі недіагональні по  $j$  елементи дорівнюють нулю. З'ясувавши це, індекс  $j$  опускаємо.

Перейдемо до рівняння (23.22). Для матричних елементів його можна записати у вигляді

$$\langle m_1 | \hat{L}_z \hat{M}^+ | m_2 \rangle - \langle m_1 | \hat{M}^+ \hat{L}_z | m_2 \rangle = \hbar \langle m_1 | \hat{M}^+ | m_2 \rangle.$$

Матриця  $\hat{L}_z$  діагональна;  $\langle m_1 | \hat{L}_z | m_2 \rangle = \hbar m_1 \delta_{m_1, m_2}$ , тому

$$\hbar(m_1 - m_2) \langle m_1 | \hat{M}^+ | m_2 \rangle = \hbar \langle m_1 | \hat{M}^+ | m_2 \rangle, \quad (23.24)$$

що можливо або тоді, коли  $m_1 - m_2 = 1$ , а  $\langle m_1 | \hat{M}^+ | m_2 \rangle$  не дорівнює нулю, або коли  $\langle m_1 | \hat{M}^+ | m_2 \rangle = 0$ . Як бачимо, ненульовими елементами матриці оператора  $\hat{M}^+$  будуть  $\langle m+1 | \hat{M}^+ | m \rangle$ .

Аналогічно перекоонуємося, що в матриці  $\hat{M}$ , яку визначаємо транспонуванням і комплексним спряженням матриці  $\hat{M}^+$ , ненульові матричні елементи мають вигляд  $\langle m | \hat{M} | m+1 \rangle$ . Решта елементів у цих матрицях дорівнюють нулю.

Позначимо через  $\hbar \lambda_m$  матричні елементи  $\langle m+1 | \hat{M}^+ | m \rangle$ , де  $\lambda_m$  — деяке число:

$$\begin{aligned} \langle m+1 | \hat{M}^+ | m \rangle &= \hbar \lambda_m; \\ \langle m | \hat{M} | m+1 \rangle &= \hbar \lambda_m^*, \end{aligned} \quad (23.25)$$

бо оператори  $\hat{M}$  і  $\hat{M}^+$  взаємно спряжені.

Зі співвідношення (23.23) знаходимо

$$\langle m_1 | \hat{M}^+ \hat{M} | m_2 \rangle - \langle m_1 | \hat{M} \hat{M}^+ | m_2 \rangle = 2\hbar \langle m_1 | \hat{L}_z | m_2 \rangle.$$

Взявши до уваги (23.24), дістанемо

$$\begin{aligned} \langle m_1 | \hat{M}^+ | m_1 - 1 \rangle \langle m_1 - 1 | \hat{M} | m_2 \rangle - \\ - \langle m_1 | \hat{M} | m_1 + 1 \rangle \langle m_1 + 1 | \hat{M}^+ | m_2 \rangle = 2\hbar^2 m_1 \delta_{m_1, m_2}, \end{aligned}$$

а з (23.25) лише при  $m_2 = m_1$  остаточно матимемо

$$|\lambda_{m-1}|^2 - |\lambda_m|^2 = 2m. \quad (23.26)$$

Дістали різницеве рівняння першого порядку. Його розв'язок

$$|\lambda_m|^2 = C - m(m + 1). \quad (23.27)$$

Справді, нехай  $|\lambda_0|^2 = C$ . Тоді з рівняння (23.26) випливає

$$\begin{aligned} |\lambda_1|^2 &= C - 2; \\ |\lambda_m|^2 &= C - 2(1 + 2 + 3 + \dots + m) = C - m(m + 1), \end{aligned} \quad (23.28)$$

де  $C$  — довільна додатна стала.

Досі не накладалося жодних обмежень на квантові числа  $m$ . Відомо лише, що, нумеруючи матричні елементи в матрицях  $\hat{M}$ ,  $\hat{M}^+$ ,  $\hat{L}_z$ , треба  $m$  змінювати через одиницю. З (23.27) видно, що при великих за модулем  $m$  права частина рівняння буде від'ємною й рівність порушуватиметься. Щоб уникнути цього, припустимо, що є таке  $m_0$ , для якого  $|\lambda_{m_0}|^2 = 0$  і  $|\lambda_m|^2 = 0$  для всіх  $m > m_0$  (нагадаємо, що  $j$  — фіксоване).

Повернемося до виразу (23.24) і позначимо матричні елементи  $\langle m_1 | \hat{M}^+ | m_2 \rangle$  і  $\langle m_1 | \hat{M} | m_2 \rangle$ . Вважатимемо, що в рівнянні (23.24) ненульовими будуть лише ті матричні елементи  $\langle m + 1 | \hat{M}^+ | m \rangle = \hbar \lambda_m$ , для яких  $|m| < m_0$ . Отже, при заданому  $C$  обмежується ранг матриці  $M^+$  по квантовому числу  $m$ . Цим лімітується й ранг матриць  $\hat{M}$ ,  $\hat{L}^2$  і  $\hat{L}_z$ .

Оскільки  $\langle m | \hat{L}_z | m' \rangle$  — діагональна матриця, то рівняння

$$\lambda_{m < m_0} \neq 0, \quad \lambda_{m \geq m_0} = 0$$

визначають і спектр допустимих квантових чисел  $m$ . З'ясуємо, в яких межах при даному  $C$  змінюється  $m$ . Для цього визначимо  $m_0$ . З рівняння (23.27)

$$C - m_0(m_0 + 1) = 0 \quad (23.29)$$

маємо

$$m_0 = -\frac{1}{2} \pm \sqrt{C + 1/4}, \quad C > 0. \quad (23.30)$$

Знайдено два значення  $m_0$ . Одне — додатне,  $m_0^+ = -\frac{1}{2} + \sqrt{1/4 + C}$ , для якого

$$\langle m_0^+ + 1 | \hat{M}^+ | m_0^+ \rangle = 0,$$

а вже

$$\langle m_0^+ | \hat{M}^+ | m_0^+ - 1 \rangle = \hbar \lambda_{m_0^+ - 1} \neq 0,$$

а друге — від'ємне,  $m_0^- = -\frac{1}{2} - \sqrt{1/4 + C}$ , для якого

$$\langle m_0^- + 1 | \hat{M}^+ | m_0^- \rangle = 0,$$

а

$$\langle m_0^- + 2 | \hat{M}^+ | m_0^- + 1 \rangle \neq 0.$$

Звідси видно, що найбільшим значенням  $m$  буде  $m_0^+$ , а найменшим —  $m_0^- + 1$  і  $m_0^- + 1 \leq m \leq m_0^+$ . Підставивши значення  $m_0^+$  і  $m_0^-$ , знайдемо

$$-\sqrt{\frac{1}{4} + C} + \frac{1}{2} \leq m \leq \sqrt{\frac{1}{4} + C} - \frac{1}{2}.$$

Позначимо  $\sqrt{1/4 + C} - \frac{1}{2} = j$ , причому  $j \geq 0$ , бо  $C$  — додатне. Тоді

$$-j \leq m \leq j. \quad (23.31)$$

Кожному значенню  $j$  відповідає  $2j + 1$  значень  $m$ .

Обмеження (23.31) подібне до нерівності (23.18) для складової орбітального моменту, проте між ними є суттєва відмінність. У (23.31) вимагається, щоб  $m$  змінювалося на ціле число, тоді як у (23.18) саме  $m$  має бути цілим. Отже, зміна квантового числа  $m$  у (23.31) буде цілочисельною, коли  $j$  — напівціле.

Покажемо, що  $j$  є квантовим числом квадрата моменту кількості руху

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_z^2 + \frac{1}{2}(\hat{M}\hat{M}^+ + \hat{M}^+\hat{M}).$$

Власне значення  $\hat{L}^2$  згідно з виразом (23.24) становить

$$\begin{aligned} \langle jm | \hat{L}^2 | jm \rangle &= \hbar^2 m^2 + \frac{1}{2} \sum_{m'} \{ \langle m | \hat{M} | m' \rangle \langle m' | \hat{M}^+ | m \rangle + \\ &\quad + \langle m | \hat{M}^+ | m' \rangle \langle m' | \hat{M} | m \rangle \} = \\ &= \hbar^2 m^2 + \frac{1}{2} [ \langle m | \hat{M} | m + 1 \rangle \langle m + 1 | \hat{M}^+ | m \rangle + \\ &\quad + \langle m | \hat{M}^+ | m - 1 \rangle \langle m - 1 | \hat{M} | m \rangle ] = \\ &= \hbar^2 \left[ m^2 + \frac{1}{2} (|\lambda_m|^2 + |\lambda_{m-1}|^2) \right]. \end{aligned}$$

З означення  $j = \sqrt{1/4 + C} - \frac{1}{2}$  дістаємо, що  $C = j(j + 1)$ . Тому на підставі (23.28)

$$|\lambda_m|^2 = j(j + 1) - m(m + 1);$$

$$|\lambda_{m-1}|^2 = j(j + 1) - (m - 1)m,$$

$$i \quad \langle jm | \hat{L}^2 | j, m \rangle = \hbar^2 j(j + 1), \quad (23.32)$$

де  $j = 0; \frac{1}{2}; 1; \frac{3}{2}; \dots$

Побудуємо матриці операторів  $\hat{L}^2$ ,  $\hat{L}_z$ ,  $\hat{M}$ ,  $\hat{M}^+$ ,  $\hat{L}_x$ ,  $\hat{L}_y$ .

Матриці  $\hat{L}^2$  і  $\hat{L}_z$  діагональні. Для них елементи, що лежать на головній діагоналі, відомі: це  $\hbar^2 j(j + 1)$  для  $\hat{L}^2$  і  $\hbar m$  для  $\hat{L}_z$ ,  $-j \leq m \leq j$ . Решта матриць недіагональні.

Матриця ( $M^+$ ) має таку структуру: ненульові елементи суть

$$\langle m + 1 | \hat{M}^+ | m \rangle = \hbar \lambda_m = \hbar \sqrt{j(j + 1) - m(m + 1)}, \quad (23.33a)$$

решта елементів дорівнюють нулю. Відповідно для матриці ( $M$ ) матимемо

$$\langle m | \hat{M} | m + 1 \rangle = \hbar \lambda_m = \hbar \sqrt{j(j + 1) - m(m + 1)}. \quad (23.33б)$$

Матриця ( $M$ ) спряжена з попередньою. Як видно, матриці ( $M$ ) і ( $M^+$ ) неермітові. Оператори типу  $\hat{M}^+$  і  $\hat{M}$  називають *операторами породження й знищення*. Формули (23.33a) і (23.33б) відповідають таким співвідношенням для  $\hat{M}^+$  і  $\hat{M}$ :

$$\begin{aligned} \hat{M}^+ |j, m\rangle &= \hbar \sqrt{j(j + 1) - m(m + 1)} |j, m + 1\rangle; \\ \hat{M} |j, m\rangle &= \hbar \sqrt{j(j + 1) - m(m - 1)} |j, m - 1\rangle. \end{aligned} \quad (23.33в)$$

У цьому легко переконатися, помноживши ліворуч перше з рівнянь (23.33в) на  $\langle j, m + 1 |$ , а друге — на  $\langle j, m - 1 |$  і скориставшись умовами нормування  $\langle m'j | m'j \rangle = \delta_{mm'}$ . Для матриць  $\hat{L}_x$  і  $\hat{L}_y$  ненульовими будуть елементи

$$\begin{aligned} \langle m + 1 | \hat{L}_x | m \rangle &= \frac{1}{2} \langle m + 1 | \hat{M}^+ | m \rangle = \frac{1}{2} \lambda_m = \\ &= \frac{1}{2} \hbar \sqrt{j(j + 1) - m(m + 1)}; \\ \langle m - 1 | \hat{L}_x | m \rangle &= \frac{1}{2} \langle m - 1 | \hat{M} | m \rangle = \frac{1}{2} \lambda_{m-1} = \\ &= \frac{1}{2} \hbar \sqrt{j(j + 1) - m(m - 1)}; \end{aligned} \quad (23.34)$$

$$\begin{aligned} \langle m+1 | \hat{L}_y | m \rangle &= -\frac{1}{2} i \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)}; \\ \langle m-1 | \hat{L}_y | m \rangle &= \frac{1}{2} i \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)}. \end{aligned} \quad (23.35)$$

Матриці операторів  $\hat{L}_x$ ,  $\hat{L}_y$  і  $\hat{L}_z$  ермітові. Оскільки  $j$  довільне, то ранг усіх матриць необмежений. Проте кожна з них складається з субматриць  $(2j+1)$ -рангу, які мають одне й те саме значення  $j$ , але різні  $m$ . Розглянемо ці субматриці, послідовно надаючи  $j$  різних значень:

1) при  $j = 0$  усі матриці будуть нульовими;

2) при  $j = 1/2$  матриці будуть другого рангу:

$$\begin{aligned} (\hat{L}^2) &= \hbar^2 \frac{3}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad (\hat{L}_z) = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}; \\ (\hat{M}) &= \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad (\hat{M}^+) = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \\ (\hat{L}_x) &= \frac{1}{2} \{(\hat{M}) + (\hat{M}^+)\} = \frac{1}{2} \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \\ (\hat{L}_y) &= \frac{1}{2i} \hbar \{(\hat{M}) - (\hat{M}^+)\} = -\frac{i}{2} \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}; \end{aligned} \quad (23.36)$$

3) при  $j = 1$  матриці будуть третього рангу:

$$\begin{aligned} (\hat{L}^2) &= 2\hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad (\hat{L}_z) = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; \\ (\hat{M}) &= \hbar \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad (\hat{M}^+) = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}; \\ (\hat{L}_x) &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}; \\ (\hat{L}_y) &= \frac{\hbar}{2i} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ -\sqrt{2} & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & -\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (23.37)$$

Так само за допомогою формул (23.31), (23.33) і (23.34) легко знайти субматриці вищого рангу.

Зіставивши два результати (23.32) і (23.20), робимо висновок, що напівцілим значенням  $j$  немає відповідності у власних значеннях орбітального моменту, а власне значення  $j = 1/2$  в жодному разі не має нічого спільного з орбітальним рухом. Його дістають із рівнянь, записаних тільки у власному зображенні моменту кількості руху, й воно описує нову форму руху, яку називають спіновою. Оператори (23.36) є операторами спіну, зокрема спіну електрона. Матриці, з яких побудовані оператори  $\hat{L}_x$ ,  $\hat{L}_y$  і  $\hat{L}_z$ , для випадку  $j = 1/2$  відомі як матриці Паулі

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (23.38)$$

Використавши їх, запишемо оператор напівцілого спіну частинки. Замість попередніх позначень  $\hat{L}_x$ ,  $\hat{L}_y$ ,  $\hat{L}_z$  введемо для спіну окремі позначення

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2}\hbar\sigma_x; \quad \hat{S}_y = \frac{1}{2}\hbar\sigma_y; \quad \hat{S}_z = \frac{1}{2}\hbar\sigma_z;$$

$$\hat{S} = \hat{S}_x\mathbf{i} + \hat{S}_y\mathbf{j} + \hat{S}_z\mathbf{k}; \quad (23.39)$$

$$\hat{S}^2 = \frac{1}{4}\hbar^2(\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2) = \frac{3}{4}\hbar^2(I),$$

де  $(I)$  — одинична матриця.

У цьому разі йдеться про спін частинки, що дорівнює  $\hbar/2$ . Такий спін мають лептони, нуклони й певні гіперони. Спін  $\pi$ -мезонів дорівнює нулю. Спін фотонів дорівнює  $\hbar$  і описується формулами (23.37).

Дослідами підтверджено, що всі елементарні частинки мають спін.

## 24

### ВЛАСНІ ФУНКЦІЇ ОПЕРАТОРА СПІНУ ЕЛЕКТРОНА

Спін, як і орбітальний момент імпульсу, є аксіальним вектором. Цій фізичній величині не відповідає жодний рух в евклідовому просторі. Тому з погляду динаміки частинки в тривимірному просторі спін є її універсальною характеристикою, такою як маса й заряд. Як уже зазначалося, матриця спінового моменту електрона будується з матриць Паулі

$$\hat{S} = \frac{\hbar}{2} \{ \sigma_x\mathbf{i} + \sigma_y\mathbf{j} + \sigma_z\mathbf{k} \}, \quad (24.1)$$



де  $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$  задані формулами (23.38).

Компоненти спінового моменту задовольняють переставні співвідношення (23.3) і (23.4):

$$\hat{S}_i \hat{S}_j - \hat{S}_j \hat{S}_i = i\hbar \hat{S}_k \quad (24.2)$$

для  $i, j, k$ , які пробігають у циклічній перестановці індекси  $x, y, z$ . Неважко переконатися, що

$$\sigma_i^2 = 1; \quad (24.3)$$

$$\sigma_i \sigma_j = i\sigma_k; \quad \sigma_j \sigma_i = -i\sigma_k. \quad (24.4)$$

Завдяки цьому матриці  $\sigma_i$  між собою антикомутують:

$$\sigma_i \sigma_j + \sigma_j \sigma_i = 0, \quad i \neq j. \quad (24.5)$$

Знайдемо власні функції оператора  $\hat{S}_z$ . Вони будуть і власними функціями оператора  $\hat{S}^2$ .

Власна функція оператора, заданого матрицею, має форму матриці-стовпчика, в якому стільки елементів, скільки власних значень оператора.  $\hat{S}_z$  має два власних значення  $\hbar/2$  і  $-\hbar/2$ . Отже, кожна з власних функцій буде зображена стовпчиком із двома елементами. Власну функцію, яка відповідає власному значенню  $\frac{1}{2}\hbar$ , запишемо у вигляді  $\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$  і позначимо  $|\uparrow\rangle$ , а іншу, яка відповідає власному значенню  $-\hbar/2$ , позначимо через  $|\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} a' \\ b' \end{pmatrix}$ . Перша функція відповідає стану, в якому спін електрона напрямлений угору, а друга — стану, в якому спін електрона напрямлений униз.

Із рівнянь на власні функції знайдемо значення чисел  $a, b, a', b'$ . Матимемо

$$\begin{aligned} \hat{S}_z |\uparrow\rangle &= \frac{1}{2}\hbar |\uparrow\rangle; \\ \hat{S}_z |\downarrow\rangle &= -\frac{1}{2}\hbar |\downarrow\rangle. \end{aligned} \quad (24.6)$$

Підставимо явні вирази для операторів і функцій:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}; \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a' \\ b' \end{pmatrix} &= -\begin{pmatrix} a' \\ b' \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (24.7)$$

Виконавши дію множення матриць, дістанемо

$$\begin{aligned} a &= a; & a' &= -a'; \\ b &= -b; & b' &= b', \end{aligned}$$

звідки знайдемо

$$|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} a \\ 0 \end{pmatrix}; \quad |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ b' \end{pmatrix}.$$

Обидві функції нормуються на одиницю:

$$\langle\uparrow|\uparrow\rangle = \langle\downarrow|\downarrow\rangle = 1, \quad (24.8)$$

де  $|\uparrow\rangle^+ = \langle\uparrow| = (a \ 0)$ .

Звідси випливає

$$(a \ 0) \begin{pmatrix} a \\ 0 \end{pmatrix} = a^2 = 1; \quad (0 \ b') \begin{pmatrix} 0 \\ b' \end{pmatrix} = b'^2 = 1.$$

Нехай  $a = b' = 1$ . Остаточно власні функції  $\hat{S}_z$  матимуть такий вигляд:

$$\begin{aligned} |\uparrow\rangle &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{— для власного значення } \hbar/2; \\ |\downarrow\rangle &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{— для власного значення } -\hbar/2. \end{aligned} \quad (24.9)$$

Ці власні функції нормовані й ортогональні:

$$\begin{aligned} \langle\uparrow|\downarrow\rangle &= \langle\downarrow|\uparrow\rangle = 0; & \langle\uparrow| &= |\uparrow\rangle^+; \\ \langle\uparrow|\uparrow\rangle &= \langle\downarrow|\downarrow\rangle = 1; & \langle\downarrow| &= |\downarrow\rangle^+. \end{aligned} \quad (24.10)$$

Відносно перетворень групи поворотів квадрати функцій  $|\uparrow\rangle$  та  $|\downarrow\rangle$  поведуть себе як вектори. Тому функції  $|\uparrow\rangle$  і  $|\downarrow\rangle$  називають *півекторами*, або *спінорами*. Щоб показати це, за аналогією з координатним простором позначимо оператор повороту на кут  $\varphi$  навколо осі  $z$  в абстрактному спіновому просторі через  $\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\hat{S}_z\varphi\right\}$ . Маємо

$$e^{\frac{i}{\hbar}S_z\varphi}|\uparrow\rangle = e^{i\varphi\frac{1}{2}}|\uparrow\rangle,$$

бо  $|\uparrow\rangle$  є власною функцією  $\hat{S}_z$  для власного значення  $\hbar/2$ . У результаті повороту на  $2\pi$  функція  $|\uparrow\rangle$  змінює знак:

$$e^{\frac{i}{\hbar}S_z2\pi}|\uparrow\rangle = e^{i\pi}|\uparrow\rangle = -|\uparrow\rangle,$$

а внаслідок дії оператора  $e^{\frac{i}{\hbar}S_z 2\pi}$  на  $|\uparrow\rangle\langle\uparrow|$

$$e^{\frac{i}{\hbar}S_z 2\pi}|\uparrow\rangle\langle\uparrow| = e^{2i\pi}|\uparrow\rangle\langle\uparrow| = |\uparrow\rangle\langle\uparrow|.$$

Отже, і справді, квадрат функції  $|\uparrow\rangle$  при перетвореннях повороту поводить себе як вектор.

Нарешті розглянемо дію операторів  $\hat{M}^+$  та  $\hat{M}$  при  $j = 1/2$  на спінори  $|\uparrow\rangle$  та  $|\downarrow\rangle$ . Введемо для цих операторів окремі позначення:  $\hat{M}^+$  позначимо через  $\hat{S}^+$ , а  $\hat{M}$  — як  $\hat{S}^-$ . Згідно з виразами (23.36)

$$\hat{S}^+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \hat{S}^- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (24.11)$$

Подіємо обома операторами спочатку на  $|\uparrow\rangle$ , а потім на  $|\downarrow\rangle$ :

$$\begin{aligned} \hat{S}^+|\uparrow\rangle &= \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0; \\ \hat{S}^+|\downarrow\rangle &= \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \hbar|\uparrow\rangle; \\ \hat{S}^-|\uparrow\rangle &= \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \hbar|\downarrow\rangle; \\ \hat{S}^-|\downarrow\rangle &= \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0. \end{aligned} \quad (24.12)$$

Оператор  $\hat{S}^-$ , діючи на стан  $|\uparrow\rangle$ , в якому спін напрямлений угору, переводить його в стан зі спіном, напрямленим униз. Оператор  $\hat{S}^+$  діє протилежно. Як видно,  $\hat{S}^+|\downarrow\rangle$  і  $\hat{S}^-|\uparrow\rangle$  — також власні функції  $\hat{S}_z$ . Зокрема,  $\hat{S}^+|\downarrow\rangle$  — власна функція  $\hat{S}_z$  для власного значення  $\hbar/2$ ; як і функція  $|\uparrow\rangle$ . Виходить, що вони мають бути взаємозалежними. Отже,  $|\uparrow\rangle = \frac{1}{\hbar}\hat{S}^+|\downarrow\rangle$ . Маємо також:  $\frac{1}{\hbar}\hat{S}^-|\uparrow\rangle = |\downarrow\rangle$ . Неермітові оператори  $\hat{S}^+$  і  $\hat{S}^-$  є операторами відповідно народження й знищення спіну, або операторами перекидання спіну.

З виразів (24.12) видно, що  $\hat{S}^+|\uparrow\rangle$  і  $\hat{S}^-|\downarrow\rangle$  тотожно дорівнюють нулю. Це означає, що не існує проєкції спіну на вісь  $z$ , більшої від  $\frac{1}{2}\hbar$ , та відповідно проєкції, меншої від  $-\frac{1}{2}\hbar$ .

Нарешті, зі співвідношення (23.21) випливає, що

$$\hat{S}^2\hat{S}_i - \hat{S}_i\hat{S}^2 = 0 \quad \text{для } i = x, y, z. \quad (24.13)$$

Отже, спінори  $|\uparrow\rangle$  і  $|\downarrow\rangle$  — власні функції  $\hat{S}^2$ . З виразів (23.39) знаходимо

$$\begin{aligned}\hat{S}^2|\uparrow\rangle &= \frac{3}{4}\hbar^2|\uparrow\rangle; \\ \hat{S}^2|\downarrow\rangle &= \frac{3}{4}\hbar^2|\downarrow\rangle.\end{aligned}\tag{24.14}$$

Обидва стани відповідають власному значенню  $S^2 = \frac{3}{4}\hbar^2$ .

## 25

## ДОДАВАННЯ МОМЕНТІВ

Оператор моменту імпульсу частинки — це сума її орбітального та спінового моментів. Назвемо його оператором повного моменту кількості руху й позначимо  $\hat{J}$ ,

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}.\tag{25.1}$$

Власні значення повного, орбітального та спінового моментів опишемо квантовими числами  $j$ ,  $l$  і  $s$ , причому

$$J^2 = \hbar^2 j(j+1); \quad L^2 = \hbar^2 l(l+1); \quad S^2 = \hbar^2 s(s+1).\tag{25.2}$$

Квантові числа  $j$ ,  $l$  і  $s$  називають відповідно  *$j$ -внутрішнім*,  *$l$ -орбітальним* і  *$s$ -спіновим квантовими числами*. Оператори  $z$ -проекції моментів позначатимемо  $\hat{J}_z$ ,  $\hat{L}_z$  і  $\hat{S}_z$ . Вони характеризуватимуться квантовими числами  $m_j$ ,  $m_l$ ,  $m_s$ :

$$J_z = \hbar m_j; \quad L_z = \hbar m_l; \quad S_z = \hbar m_s.$$

Числа  $m_j$ ,  $m_l$  і  $m_s$  обмежені зверху та знизу нерівностями

$$-j \leq m_j \leq j; \quad -l \leq m_l \leq l; \quad -s \leq m_s \leq s.$$

Квантові числа орбітального моменту завжди цілі, квантові числа повного й спінового моментів електрона — напівцілі. Останнє твердження випливає з теореми про додавання моментів.

**ТЕОРЕМА.** При заданих  $l$  і  $s$  внутрішнє квантове число обмежене нерівностями  $|l-s| \leq j \leq (l+s)$  і змінюється в цьому інтервалі через одиницю.

### Доведення

Візьмемо загальний випадок — додавання двох довільних моментів  $L_1 + L_2 = L$ . Операторам  $\hat{L}_1, \hat{L}_2, \hat{L}$  відповідають квантові числа  $l_1, m_1; l_2, m_2$  та  $l, m$ . Для цих чисел справедливі нерівності

$$-l_1 \leq m_1 \leq l_1; \quad -l_2 \leq m_2 \leq l_2; \quad -l \leq m \leq l.$$

Нехай задано  $l_1$  і  $l_2$ . Треба довести, що виконуються нерівності

$$|l_1 - l_2| \leq l \leq l_1 + l_2.$$

При цьому  $m_1 + m_2 = m$ .

Очевидно, що найбільше можливе значення  $m$  дорівнює сумі найбільших можливих значень  $m_1$  і  $m_2$ , які дорівнюють відповідно  $l_1$  і  $l_2$ . Найбільше значення  $m$  дорівнює найбільшому значенню  $l$ . Таким чином,  $l$  і  $m_l$  починаються з числа  $l_1 + l_2$  і зменшуються з кожним кроком на 1. Кожному значенню  $l$  відповідає  $2l + 1$  значення  $m_l$ .

Припустимо, що  $l_2 < l_1$ . Побудуємо таблицю значень квантових чисел і власних функцій (табл. 1).

Перші три графи таблиці фіксують звичайне правило додавання проекцій моментів на вісь  $z$ ; у четвертій — подано можливі при даному  $m$  значення  $l$ , у п'ятій — власні функції  $\hat{L}_z$  із власним значенням  $\hbar m$ .

У першому рядку четвертої та п'ятої граф наведено найбільше значення  $l$  і добуток  $|l_1, l_1\rangle \cdot |l_2, l_2\rangle$ , який є єдиною власною функцією  $\hat{L}_z$  для власного значення  $\hbar(l_1 + l_2)$ , а також власною функцією  $\hat{L}^2$  для власного значення  $\hbar^2 l(l+1) = \hbar^2(l_1 + l_2)(l_1 + l_2 + 1)$ .

У другому рядку проекцію  $L_z$  зменшено на  $\hbar$ . Отже,  $m = l_1 + l_2 - 1$ . Таке  $m$  може бути при  $l = l_1 + l_2$  і при  $l = l_1 + l_2 - 1$ . Є дві власні функції  $|l_1, l_1\rangle \cdot |l_2, l_2 - 1\rangle$  і  $|l_1, l_1 - 1\rangle \cdot |l_2, l_2\rangle$ , та жодна вже не є власною функцією  $\hat{L}^2$ . Проте з них можна утворити дві лінійні комбінації, які будуть власними функціями  $\hat{L}^2$ . Секулярне рівняння, яке при цьому утворюється, є рівнянням другого порядку відносно  $l$  і дає два корені:  $l = l_1 + l_2$  і  $l = l_1 + l_2 - 1$ .

Розглянемо третій рядок. Тут  $m_l = l_1 + l_2 - 2$ . Це відповідає трьом можливим  $l$ :  $l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1$ , які вже були раніше, й новому  $l_1 + l_2 - 2$ . У п'ятій графі записано три необхідні власні функції  $\hat{L}_z$ .

Таблиця 1

$m_1$	$m_2$	$m$	$l$	Власні функції $\hat{L}_z$
$l_1$	$l_2$	$l_1 + l_2$	$l_1 + l_2$	$ l_1, l_1\rangle \cdot  l_2, l_2\rangle$
$l_1$	$l_2 - 1$	$l_1 + l_2 - 1$	$l_1 + l_2$	$ l_1, l_1\rangle \cdot  l_2, l_2 - 1\rangle$
$l_1 - 1$	$l_2$	$l_1 + l_2 - 1$	$l_1 + l_2 - 1$	$ l_1, l_1 - 1\rangle \cdot  l_2, l_2\rangle$
				або дві лінійні комбінації цих функцій
$l_1$	$l_2 - 2$	$l_1 + l_2 - 2$	$l_1 + l_2$	$ l_1, l_1\rangle \cdot  l_2, l_2 - 2\rangle$
$l_1 - 1$	$l_2 - 1$	$l_1 + l_2 - 2$	$l_1 + l_2 - 1$	$ l_1, l_1 - 1\rangle \cdot  l_2, l_2 - 1\rangle$
$l_1 - 2$	$l_2$	$l_1 + l_2 - 2$	$l_1 + l_2 - 2$	$ l_1, l_1 - 2\rangle \cdot  l_2, l_2\rangle$
				або три лінійні комбінації цих функцій
...	...	...	...	...
$l_1$	$-l_2$	$l_1 - l_2$	$l_1 + l_2$	$ l_1, l_1\rangle \cdot  l_2, -l_2\rangle$
$l_1 - 1$	$-l_2 + 1$	$l_1 - l_2$	$l_1 + l_2 - 1$	$ l_1, l_1 - 1\rangle \cdot  l_2, -l_2 + 1\rangle$
...	...	...	...	...
$l_1 - 2l_2$	$l_2$	$l_1 - l_2$	$l_1 - l_2$	$ l_1, l_1 - 2l_2\rangle \cdot  l_2, l_2\rangle$
				або $2l_2 + 1$ їх лінійних комбінацій

Послідовно зменшуючи  $m_1$  на 1, досягнемо, що  $m_1 = l_1 - l_2$ . Ми припустили, що  $l_2 < l_1$ . Цьому випадкові  $2l_2 + 1$  власних функцій  $\hat{L}_z$  відповідають:

$$|l_1, l_1\rangle |l_2, -l_2\rangle;$$

$$|l_1, l_1 - 1\rangle |l_2, -l_2 + 1\rangle;$$

$$|l_1, -2l_2\rangle |l_2, l_2\rangle.$$

Як видно,  $m_{l_2}$  набуває тут усіх своїх можливих значень від  $l_2$  до  $-l_2$ . Подані функції не діагоналізують матрицю  $L^2$ , але можна скласти  $2l_2 + 1$  лінійних комбінацій, які це робитимуть. Дістанемо секулярне рівняння для власних значень  $\hat{L}^2$ , що матиме  $2l_2 + 1$  коренів; відповідні значення квантового числа  $l$  записано в четвертій графі.

Далі мало б іти  $m_l = l_1 - l_2 - 1$ . Таке значення  $m_l$  може бути для  $l$ , що дорівнюють  $l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, l_1 - l_2, l_1 - l_2 - 1$ , усього  $2l_2 + 2$  значень  $l$ , на одне більше, ніж у попередньому рядкові. Цим новим значенням є  $l = l_1 - l_2 - 1$ . Але при цьому  $m_2$  набуває цього самого набору значень, що й у попередньому рядкові:  $-l_2 \leq m_2 \leq l_2$ , бо інших значень  $m_2$  не існує. З табл. 1 видно, що значенню  $m_l = l_1 - l_2 - 1$  відповідає знову ж таки лише  $2l_2 + 1$  вихідних функцій:

$$|l_1, l_1 - 1\rangle |l_2, -l_2\rangle, \quad |l_1, l_1 - 2\rangle |l_2, -l_2 + 1\rangle, \dots,$$

$$|l_1, l_1 - 2l_2 - 1\rangle |l_2, l_2\rangle.$$

За індексами  $m_{l_2}$  вони такі самі, що й у попередньому рядкові, а за  $m_{l_1}$  — всюди мають індекс, що на 1 менший. Із наведених функцій складаємо  $2l_2 + 1$  лінійних комбінацій, кожна з яких є власною функцією  $\hat{L}^2$ . При цьому утворюється секулярне рівняння, яке має  $2l_2 + 1$  коренів.

Зазначимо, що  $2l_2 + 1$ , а не  $2l_2 + 2$ , як ми припускали на початку абзацу, розглядаючи  $m_l = l_1 - l_2 - 1$ . Отже, в рядку  $l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, l_1 - l_2 - 1$  один корінь зайвий. Ним, очевидно, може бути тільки корінь нового рядка, порівняно з рядком  $m_l = l_1 - l_2$ , тобто корінь  $l_1 - l_2 - 1$ .

Цим доведено, що при фіксованих  $l_1$  і  $l_2$  квантове число  $l$  змінюється в межах  $l_1 - l_2 \leq l \leq l_1 + l_2$ , якщо  $l_1 > l_2$ . У протилежному разі, якщо  $l_1 < l_2$ , то  $l_2 - l_1 \leq l \leq l_1 + l_2$ .

## ВЛАСНІ ФУНКЦІЇ ОПЕРАТОРА ПОВНОГО МОМЕНТУ ЕЛЕКТРОНА. КОЕФІЦІЄНТИ КЛЕБША—ГОРДОНА

Знайдемо власні функції оператора  $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$ . Нехай орбітальний і спіновий моменти задано своїми квантовими числами  $l$  і  $s = 1/2$ . Побудуємо таблицю значень квантових чисел і власних функцій (табл. 2).

Таблиця 2

$m_l$	$m_s$	$m_j$	$j$	Власні функції
$l$	$\frac{1}{2}$	$l + \frac{1}{2}$	$l + \frac{1}{2}$	$ l, l\rangle \uparrow\rangle$
$l - 1$	$\frac{1}{2}$	$l - \frac{1}{2}$	$l + \frac{1}{2}$	$ l, l - 1\rangle \uparrow\rangle$
$l$	$-\frac{1}{2}$	$l - \frac{1}{2}$	$l - \frac{1}{2}$	$ l, l\rangle \downarrow\rangle$
				або дві лінійні комбінації цих функцій

Функція  $|l, l\rangle|\uparrow\rangle$  — власна функція операторів  $\hat{J}_z$  і  $\hat{J}^2$ . Щоб переконатися в цьому, запишемо  $\hat{J}^2$  у вигляді

$$\hat{J}^2 = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{L}_z\hat{S}_z + \hat{L}^+\hat{S}^- + \hat{L}^-\hat{S}^+. \quad (26.1)$$

Діючи цим оператором на функцію  $|l, l\rangle|\uparrow\rangle$  за умови, що  $L^+|l, l\rangle = 0$  і  $S^+|\uparrow\rangle = 0$ , матимемо

$$\begin{aligned} \hat{J}^2|l, l\rangle|\uparrow\rangle &= \hbar^2 \left[ l(l+1) + \frac{3}{4} + 2l\frac{1}{2} \right] |l, l\rangle|\uparrow\rangle = \\ &= \hbar^2 \left( l + \frac{1}{2} \right) \left( l + \frac{3}{2} \right) |l, l\rangle|\uparrow\rangle. \end{aligned} \quad (26.2)$$

Отже, добуток  $|l, l\rangle|\uparrow\rangle$  є власною функцією  $\hat{J}^2$  для власного значення  $\hbar^2 j(j+1) = \hbar^2(l+1/2)(l+3/2)$ :

$$|l, l\rangle|\uparrow\rangle = |l + \frac{1}{2}, l + \frac{1}{2}\rangle. \quad (26.3)$$

Ця функція відповідає найбільшим можливим значенням  $m_l = l$  і  $m_s = 1/2$ ; відповідно  $m_l + m_s = l + 1/2$ . Тому вона не вироджена. В правій частині рівності стоїть  $|j, m_j\rangle$  — власна функція  $\hat{J}^2$  з індексами  $j = l + 1/2$ ,  $m_j = l + 1/2$ .

Решта власних функцій операторів  $\hat{J}^2$  та  $\hat{J}_z$ , що належать  $j = l + 1/2$ , але для різних  $m_j$ :  $-(l + 1/2) \leq m_j \leq (l + 1/2)$ , утворюються з (26.3) в результаті застосування до функції  $|l + 1/2, l + 1/2\rangle$  знижувального



оператора  $\hat{J}^-$ . Загалом на підставі (23.336)

$$\hat{J}^-|j, m_j\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1) - m_j(m_j - 1)}|j, m_j - 1\rangle,$$

звідки

$$|j, m_j - 1\rangle = \frac{1}{\hbar\sqrt{j(j+1) - m_j(m_j - 1)}}\hat{J}^-|j, m_j\rangle.$$

Зокрема, при  $j = l + 1/2$  і  $m_j = l + 1/2$  маємо

$$\begin{aligned} |l + \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{(l + \frac{1}{2})(l + \frac{3}{2}) - (l + \frac{1}{2})(l - \frac{1}{2})}} \times \\ &\times \frac{1}{\hbar}(\hat{L}^- + \hat{S}^-)|l, l\rangle|\uparrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2l+1}}\left(\sqrt{l(l+1) - l(l-1)} \times \right. \\ &\times |l, l-1\rangle|\uparrow\rangle + |l, l\rangle|\downarrow\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \times \\ &\times \left(\sqrt{2l}|l, l-1\rangle|\uparrow\rangle + |l, l\rangle|\downarrow\rangle\right). \end{aligned} \quad (26.4)$$

Коли ж на стан  $|l + 1/2, l - 1/2\rangle$  діяти оператором  $\hat{J}^-$ , то дістанемо  $|l + 1/2, l - 3/2\rangle$  і т. д.

Функція (26.4) — одна з двох лінійних комбінацій, які слід визначити в другому рядковій табл. 2; іншу лінійну комбінацію,  $|l - 1/2, l - 1/2\rangle$ , можна записати як

$$|l - \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2}\rangle = C_1|l, l-1\rangle|\uparrow\rangle + C_2|l, l\rangle|\downarrow\rangle. \quad (26.5)$$

Коефіцієнти  $C_1$  і  $C_2$  знаходять з умов нормування та ортогональності функції (26.5) до функції (26.4):

$$\langle l - \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2} | l - \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2} \rangle = 1;$$

$$\langle l + \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2} | l - \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2} \rangle = 0.$$

Підставивши сюди вирази (26.5) і (26.4), дістанемо систему рівнянь

$$C_1^2 + C_2^2 = 1;$$

$$C_1\sqrt{\frac{2l}{2l+1}} + \frac{1}{\sqrt{2l+1}}C_2 = 0.$$

Звідси

$$C_1 = \frac{1}{\sqrt{2l+1}}; \quad C_2 = -\frac{\sqrt{2l}}{\sqrt{2l+1}}.$$

Отже, функція (26.5) має вигляд

$$|l - \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2l+1}}(|l, l-1\rangle|\uparrow\rangle - \sqrt{2l}|l, l\rangle|\downarrow\rangle).$$

Визначено дві власні функції операторів  $\hat{J}^2$  і  $\hat{J}_z$ :

$$|l + \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2l+1}}(\sqrt{2l}|l, l-1\rangle|\uparrow\rangle + |l, l\rangle|\downarrow\rangle); \quad (26.6)$$

$$|l - \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2l+1}}(|l, l-1\rangle|\uparrow\rangle - \sqrt{2l}|l, l\rangle|\downarrow\rangle). \quad (26.7)$$

Діючи на кожному з них оператором знищення, дістанемо функції для всіх можливих значень  $m_j$  при заданих  $j_1 = l + 1/2$  або  $j_2 = l - 1/2$ . Для першої сукупності функцій  $m_j$  змінюється в межах  $-(l + 1/2) \leq m \leq l + 1/2$ , і всього буде  $2l + 2$  функцій. Для другої  $-(l - 1/2) \leq m_j \leq (l - 1/2)$ , і всього буде  $2l$  функцій. Разом дістанемо  $2(2l + 1)$  власних функцій, як і має бути.

Крім описаного, є низка інших методів визначення власних функцій сумарного моменту кількості руху.

*Коефіцієнти лінійних комбінацій називають коефіцієнтами Клебша—Гордона.*

Зокрема, в розглянутому випадку власних функцій повного моменту електрона для довільного  $m_l = m$  матимемо

$$\begin{aligned} |l + \frac{1}{2}, m\rangle &\equiv J_{l,m}^{(j=l+\frac{1}{2})} = \sqrt{\frac{l+m}{2l+1}}|l, m-1\rangle|\uparrow\rangle + \\ &+ \sqrt{\frac{l-m+1}{2l+1}}|l, m\rangle|\downarrow\rangle, \quad -l \leq m \leq l; \\ |l - \frac{1}{2}, m\rangle &\equiv J_{l,m}^{(j=l-\frac{1}{2})} = \sqrt{\frac{l-m+1}{2l+1}}|l, m-1\rangle|\uparrow\rangle - \\ &- \sqrt{\frac{l+m}{2l+1}}|l, m\rangle|\downarrow\rangle, \quad -l \leq m \leq l. \end{aligned}$$

Тут записано загальновідомі символи  $J_{l,m}^{(j=l\pm 1/2)}$ .

Для коефіцієнтів Клебша—Гордона складено таблиці й добуто багато алгебраїчних співвідношень, що дає змогу легко знаходити власні функції сумарного моменту. Для додавання трьох моментів теорему додавання треба застосовувати двічі.

## СТАЦІОНАРНІ СТАНИ

У цій главі досліджено стаціонарні розв'язки деяких найпростіших квантово-механічних моделей. Докладний аналіз таких моделей становить значний інтерес із різних точок зору. По-перше, прості моделі безпосередньо стосуються реальних фізичних об'єктів. Тому розв'язки цих моделей розкривають фізичну суть спостережуваних явищ. По-друге, прості модельні задачі можна розв'язувати точно, що дає змогу відпрацювати різні математичні прийоми розв'язання рівняння Шредінгера. І нарешті, нагромаджений практичний досвід стане в пригоді для розв'язування складніших моделей.

## ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗВ'ЯЗКІВ ОДНОВИМІРНОГО РІВНЯННЯ ШРЕДІНГЕРА

Розглянемо рівняння Шредінгера для однієї частинки

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(x) \right) \langle x|E \rangle = E \langle x|E \rangle, \quad (27.1)$$

де  $-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$  і  $V(x)$  — оператори відповідно кінетичної та потенціальної енергій;  $x$  — сукупність незалежних змінних, кількість яких дорівнює числу ступенів вільності;  $E$  — власне значення енергії.

Якщо число ступенів вільності більше за одиницю, то задання енергії  $E$  не дає повного опису. Мають бути ще оператори, які комутовують із гамільтоніаном і для яких  $\langle x|E \rangle$  буде власною функцією. Фізичні величини, що відповідають таким операторам, будуть інтегралами руху й доповнюватимуть власні значення  $E$  до повного опису. Стани, для яких відома тільки енергія  $E$ , будуть виродженими. З'ясувати, що, крім енергії, становитиме інтеграл руху, можна, визначивши симетрію гамільтоніана.

Власна функція  $\langle x|E \rangle$  має бути неперервною й неперервно диференційовною. Для означеності розв'язку треба задати граничні умови: значення функції та її першої похідної на певній граничній поверхні. Характер розв'язку зазвичай визначається формулою потенціальної енергії. Загалом потенціал  $V(x)$  може мати складну аналітичну структуру. Тому знайти точний розв'язок рівняння (27.1) вдається лише для досить обмеженого класу потенціалів. Важливою є якісна поведінка розв'язків. Її можна з'ясувати, розглянувши потенціали спрощених форм — прямокутної ями й бар'єра. Від таких двох форм можна наблизитися до складніших потенціалів.

**Рух в одновимірній прямокутній потенціальній ямі.** Нехай частинка рухається вздовж осі  $x$  зі сталою енергією  $E$  в полі, що має форму прямокутної потенціальної ями (рис. 8).

Рух у цій потенціальній ямі відповідає одновимірному рухові. Перенесення на випадок тривимірного руху не становить труднощів. Потен-

ціальна енергія одновимірної ями задається аналітичною формулою

$$V(x) = \begin{cases} 0, & -a \leq x \leq a, \\ V_0, & |x| > a. \end{cases}$$

Поле  $V(x)$  не залежить від часу. Енергія є інтегралом руху. Власне значення  $E$  гамільтоніана  $-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(x)$  дає повний опис стану, власні значення  $E$  не вироджені. Хоча потенціальна енергія  $V(x)$  і розривна, проте власна функція  $\langle x|E \rangle$  та її похідна  $d\langle x|E \rangle/dx$  мають бути неперервними в усій області значень  $x$ .

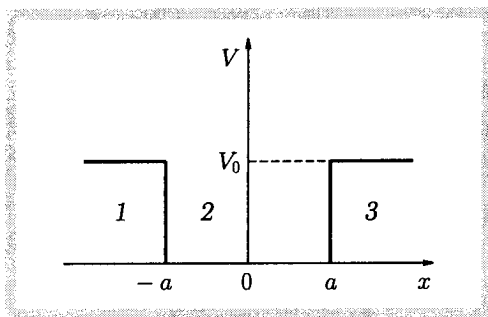


Рис. 8

Рівняння Шредінгера

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \langle x|E \rangle = E \langle x|E \rangle \quad (27.2)$$

доцільно розв'язувати окремо для областей  $-a \leq x \leq a$  та  $|x| > a$ , а потім «зшити» розв'язки та їх похідні в точках  $x = a$  і  $x = -a$ . Запишемо рівняння (27.2) і його розв'язки для областей 1, 2 і 3 (див. рис. 8). Введемо позначення:  $\kappa^2 = 2m(E - V_0)/\hbar^2$ ;  $k^2 = 2mE/\hbar^2$ . Тоді рівняння Шредінгера для кожної з цих областей і відповідні розв'язки матимуть такий вигляд:

$$\begin{aligned} 1) \quad & \frac{d^2}{dx^2} \langle x|E \rangle_1 = -\kappa^2 \langle x|E \rangle_1; \\ & \langle x|E \rangle_1 = A' e^{i\kappa x} + B' e^{-i\kappa x}, \quad x < -a; \\ 2) \quad & \frac{d^2}{dx^2} \langle x|E \rangle_2 = -k^2 \langle x|E \rangle_2; \\ & \langle x|E \rangle_2 = C' e^{ikx} + D' e^{-ikx}, \quad -a \leq x \leq a; \end{aligned} \quad (27.3)$$

$$3) \quad \frac{d^2}{dx^2} \langle x|E \rangle_3 = -\kappa^2 \langle x|E \rangle_3;$$

$$\langle x|E \rangle_3 = F' e^{i\kappa x} + G' e^{-i\kappa x}, \quad x > a.$$

До складу трьох функцій (27.3) входять шість довільних сталих інтегрування та невідома поки що енергія  $E$ . Щоб визначити їх, запишемо умови неперервності хвильової функції в точках  $x = a$  і  $x = -a$ :

$$\langle -a|E \rangle_1 = \langle -a|E \rangle_2;$$

$$\left( \frac{d}{dx} \langle x|E \rangle_1 \right)_{x=-a} = \left( \frac{d}{dx} \langle x|E \rangle_2 \right)_{x=-a};$$
(27.4)

$$\langle a|E \rangle_2 = \langle a|E \rangle_3;$$

$$\left( \frac{d}{dx} \langle x|E \rangle_2 \right)_{x=a} = \left( \frac{d}{dx} \langle x|E \rangle_3 \right)_{x=a}.$$

Крім цих чотирьох рівнянь, запишемо ще умову нормування хвильової функції

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\langle x|E \rangle|^2 dx = 1.$$

Розглянемо тепер різні випадки співвідношень між  $E$  — енергією частинки та  $V_0$  — висотою потенціального бар'єра.

Нехай  $E < V_0$ ;  $E > 0$ . У класичному випадку частинка рухалася б тільки усередині області 2 (див. рис. 8). Подивимось, яким буде рух квантової частинки в такому полі. З (27.3) видно, що параметр  $\kappa$  буде уявним,

$$\kappa = i\gamma,$$

де  $\gamma = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)}$ . Загальні розв'язки диференціального рівняння матимуть вигляд

$$\langle x|E \rangle_1 = A e^{-\gamma x} + B e^{\gamma x}, \quad x < -a;$$

$$\langle x|E \rangle_2 = C e^{i\kappa x} + D e^{-i\kappa x}, \quad -a \leq x \leq a;$$

$$\langle x|E \rangle_3 = F e^{-\gamma x} + G e^{\gamma x}, \quad x > a.$$
(27.5)

Умова нормування вимагає, щоб функції були квадратично інтегровні. Тому покладаємо  $A = 0$  в  $\langle x|E \rangle_1$  і  $G = 0$  в  $\langle x|E \rangle_3$ . Тоді

$$\langle x|E \rangle_1 = B e^{\gamma x}, \quad x < -a;$$

$$\langle x|E \rangle_2 = C e^{i\kappa x} + D e^{-i\kappa x}, \quad -a \leq x \leq a;$$

$$\langle x|E \rangle_3 = F e^{-\gamma x}, \quad x > a.$$
(27.6)

Перш ніж використовувати умови «зшивання» (27.4), скористаємося симетрією задачі. Гамільтоніан інваріантний відносно перетворення інверсії  $x \rightarrow -x$ :  $\hat{H}(x) = \hat{H}(-x)$ . Оператор інверсії  $\hat{I}$  комує з гамільтоніаном:  $\hat{I}\hat{H} - \hat{H}\hat{I} = 0$ . Тому оператор інверсії та гамільтоніан мають одну й ту саму систему власних функцій. Це означає, що власні функції оператора Гамільтона мають бути парними  $\langle x|E \rangle = \langle -x|E \rangle$  або непарними  $\langle x|E \rangle = -\langle -x|E \rangle$ . При перетворенні інверсії область 1 переходить в область 3 і навпаки. Область 2 переходить сама в себе. Отже,  $\langle -x|E \rangle_1 = \langle x|E \rangle_3$ ,  $\langle -x|E \rangle_2 = \langle x|E \rangle_2$  — для парних функцій і  $\langle -x|E \rangle_1 = -\langle x|E \rangle_3$ ,  $\langle -x|E \rangle_2 = -\langle x|E \rangle_2$  — для непарних. Таким чином, із (27.6) випливає, що  $B = F$ ,  $C = D$  для парних функцій і  $B = -F$ ,  $C = -D$  — для непарних. Власні функції набирають такого вигляду:

• парні

$$\begin{aligned}\langle x|E \rangle_1 &= B e^{\gamma x}; \\ \langle x|E \rangle_2 &= C \cos kx; \\ \langle x|E \rangle_3 &= B e^{-\gamma x};\end{aligned}\tag{27.7}$$

• непарні

$$\begin{aligned}\langle x|E \rangle_1 &= -B e^{\gamma x}; \\ \langle x|E \rangle_2 &= C \sin kx; \\ \langle x|E \rangle_3 &= B e^{-\gamma x}.\end{aligned}\tag{27.8}$$

Граничні умови (27.4) при  $x = a$  і  $x = -a$  внаслідок симетрії потенціалу є тотожними. Для визначення двох констант  $B$  і  $C$  та енергії  $E$  маємо два рівняння й умову нормування:

$$\begin{aligned}\langle x|E \rangle_2|_{x=a} &= \langle x|E \rangle_3|_{x=a}; \\ \frac{d}{dx} \langle x|E \rangle_2|_{x=a} &= \frac{d}{dx} \langle x|E \rangle_3|_{x=a}; \\ \int_{-\infty}^{\infty} |\langle x|E \rangle|^2 dx &= 1.\end{aligned}$$

Підставивши сюди розв'язки (27.7) і (27.8), матимемо

$$\begin{aligned}C \cos ka &= B e^{-\gamma a}; \\ -Ck \sin ka &= -B\gamma e^{-\gamma a}; \\ 2 \left[ \int_a^{\infty} B^2 e^{-2\gamma x} dx + \int_0^a C^2 \cos^2 kx dx \right] &= 1\end{aligned}\tag{27.9}$$



для парних функцій (27.7) і відповідно

$$\begin{aligned} C \sin ka &= B e^{-\gamma a}; \\ C k \cos ka &= -B \gamma e^{-\gamma a}; \end{aligned} \quad (27.10)$$

$$2 \left[ \int_a^\infty B^2 e^{-2\gamma x} dx + \int_0^a C^2 \sin^2 kx dx \right] = 1$$

— для непарних хвильових функцій (27.8).

Розв'язавши ці рівняння, знайдемо  $B$ ,  $C$  і  $E$ . Спочатку розглянемо проблему енергії. Згідно з (27.3) енергія входить до складу  $\gamma$  і  $k$ . Установивши симетрію розв'язків і прирівнявши логарифмічні похідні,

$$\left. \frac{d \ln \langle x | E \rangle_2}{dx} \right|_{x=a} = \left. \frac{d \ln \langle x | E \rangle_3}{dx} \right|_{x=a},$$

відразу дістанемо рівняння для власних значень енергії. В результаті простих перетворень матимемо рівняння для розв'язків:

- парних

$$k \operatorname{tg} ka = \gamma; \quad (27.11)$$

- непарних

$$k \operatorname{ctg} ka = -\gamma. \quad (27.12)$$

Обидва рівняння трансцендентні; вони несумісні. Тому множини їхніх коренів не збігаються, а доповнюють одна одну.

Розглянемо графічний метод розв'язання знайдених трансцендентних рівнянь. Для цього  $k$  і  $\gamma$  слід вважати незалежними змінними, але треба мати ще одне рівняння, яке б пов'язувало змінні  $k$  і  $\gamma$ . Введемо позначення:  $ka = \xi$ ,  $\gamma a = \eta$ , де

$$\xi = a \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E}; \quad \eta = a \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E)}$$

— безрозмірні величини.

Рівняння зв'язку між  $\eta$  та  $\xi$  буде таким:

$$\xi^2 + \eta^2 = a^2 \frac{2m}{\hbar^2} V_0. \quad (27.13)$$

Вираз (27.13) — рівняння кола з радіусом  $R = a \left( \frac{2m}{\hbar^2} V_0 \right)^{1/2}$ . Запишемо також рівняння (27.11) і (27.12) в безрозмірній формі:

$$\begin{aligned} \eta &= \xi \operatorname{tg} \xi; \\ \eta &= -\xi \operatorname{ctg} \xi. \end{aligned}$$

Побудуємо графіки цих співвідношень у системі координат  $\{\eta, \xi\}$ , вважаючи, що  $\eta$  і  $\xi$  — незалежні змінні (рис. 9). На графіки нанесемо рів-

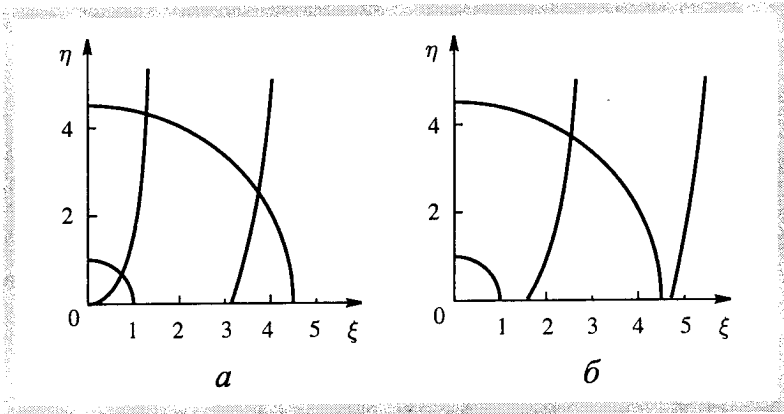


Рис. 9

няння кола (27.13). Розв'язками рівнянь будуть точки перетину кривих

$$\begin{aligned} \eta &= \xi \operatorname{tg} \xi; \\ \xi^2 + \eta^2 &= a^2 \frac{2m}{\hbar^2} V_0, \end{aligned} \quad (27.14)$$

$$\xi > 0, \quad \eta > 0$$

— для парних розв'язків (рис. 9, а) і

$$\begin{aligned} \eta &= -\xi \operatorname{ctg} \xi; \\ \xi^2 + \eta^2 &= a^2 \frac{2m}{\hbar^2} V_0, \end{aligned} \quad (27.15)$$

$$\xi > 0, \quad \eta > 0$$

— для непарних (рис. 9, б).

На рис. 9 зображено кола з радіусами  $R = a \left( \frac{2m}{\hbar^2} V_0 \right)^{1/2}$ . Радіус кола залежить від ширини  $a$  і глибини  $V_0$  потенціальної ями та маси частинки  $m$ .

Проаналізувавши корені рівнянь (27.14) і (27.15), побачимо, що їх число залежить від  $R$ . При  $R < \pi/2$  маємо тільки один корінь, якому відповідає одне можливе значення енергії  $E = E_0$ .

Енергетичному рівневі  $E_0$  відповідає парна власна функція. Непарних станів при  $R < \pi/2$  не існує. При  $R > \pi/2$  поряд із парними з'являються й непарні розв'язки.

Підсумуємо.

*При  $E < V_0$  квантові стани частинки характеризуються дискретними значеннями енергії. Хвильові функції мають певну парність. Парні й непарні стани чергуються. Найнижче значення енергії відповідає парному станові.*

Всередині потенціальної ями хвильові функції згідно з виразами (27.7) і (27.8) осцилюють, а за межами потенціальної ями — експонентно спадають.

Цікаво розглянути граничний випадок дуже глибокої ями, зокрема в границі  $V_0 \rightarrow \infty$ . У цьому разі радіус кола  $R$  дуже великий і точки перетину кривих збігаються з точками перетину кола з асимптотами до тангенсоїд і котангенсоїд. У границі  $V_0 \rightarrow \infty$  корені рівняння для розв'язків:

- парних

$$\xi_n = (2n + 1) \frac{\pi}{2}, \quad n = 0; 1; 2; \dots; \quad (27.16a)$$

- непарних

$$\xi_n = \pi n, \quad n = 0; 1; 2; \dots \quad (27.16b)$$

Значення енергій частинки для розв'язків:

- парних

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2ma^2} (2n + 1)^2 \frac{\pi^2}{4}, \quad n = 0; 1; 2; \dots; \quad (27.17a)$$

- непарних

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \pi^2 n^2, \quad n = 0; 1; 2; \dots \quad (27.17b)$$

При  $V_0 \rightarrow \infty$  і  $\gamma \rightarrow \infty$  хвильові функції в областях 1 і 3 дорівнюють нулю. Квантова частинка не може проникнути в область із нескінченно високою потенціальною енергією.

Визначимо довжину дебройлівських хвиль, що відповідають енергіям (27.17). За означенням, енергія дебройлівської хвилі  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ , де  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  — величина хвильового вектора. Отже,

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{2\pi}{\lambda_n} \right)^2.$$

Звідси для станів знаходимо: для парних  $2a = (2n + 1) \frac{\lambda}{2}$ ; для непарних  $2a = 2n \frac{\lambda}{2}$ .

Як видно, для кожного квантового стану в безмежно глибокій потенціальній ямі по її ширині, що дорівнює  $2a$ , вкладається ціле число півхвиль: для парних станів — непарне, для непарних — парне.

Відстань між енергетичними рівнями дорівнює різниці

$$\Delta E_n = E_{2n} - E_{2n+1}.$$

З розв'язків (27.17а) і (27.17б) знаходимо

$$\Delta E_n = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \pi^2 \left( n + \frac{1}{4} \right). \quad (27.18)$$

Отже, зі збільшенням номера рівня  $n$  відстань між рівнями монотонно зростає.

Тепер розглянемо власні функції. Виконаємо докладні розрахунки для парних функцій.

Зі співвідношень (27.9) можна записати  $B = C e^{\gamma a} \cos ka$ . Умова нормування тепер матиме вигляд

$$2C^2 \left\{ \int_0^a \cos^2 kx \, dx + \cos^2 ka \int_a^\infty e^{-2\gamma(x-a)} \, dx \right\} = 1.$$

Проінтегрувавши, дістанемо

$$C = \left\{ a + \cos ka \left( \frac{\sin ka}{k} + \frac{\cos ka}{\gamma} \right) \right\}^{-1/2}.$$

До складу  $k$  і  $\gamma$  входять власні значення енергії. Кожному  $E_n$  відповідають певні  $k_n$  і  $\gamma_n$ , а отже,  $C_n$  і  $B_n$ . Зібравши розв'язки  $\langle x|E \rangle_1$ ,  $\langle x|E \rangle_2$  і  $\langle x|E \rangle_3$ , знайдемо парну хвильову функцію

$$\langle x|E_n \rangle_{\text{пар}} = \begin{cases} C_n e^{\gamma_n a} \cos k_n a e^{-\gamma_n |x|}, & |x| > a; \\ C_n \cos k_n x, & |x| \leq a. \end{cases} \quad (27.19)$$

Для непарних власних функцій

$$\langle x|E_n\rangle_{\text{непар}} = \begin{cases} C_n e^{\gamma_n a} \sin k_n a e^{-\gamma_n |x|}, & |x| > a, \\ C_n \sin k_n x, & |x| \leq a; \end{cases} \quad (27.20)$$

$$C_n = \left\{ a + \sin k_n a \left( \frac{\sin k_n a}{\gamma_n} - \frac{\cos k_n a}{k_n} \right) \right\}^{-1/2}.$$

У граничному випадку  $V_0 \rightarrow \infty$  результати спрощуються. Параметр  $\gamma \rightarrow \infty$  і розв'язки в областях 1 і 3 прямують до нуля, як  $e^{-\gamma|x|}$ , величина  $B$  стає невизначеною, а сталу знаходимо з умови нормування

$$C_n^2 \int_{-a}^a \cos^2 k_n x dx = 1. \quad (27.21)$$

Для парних і непарних функцій константа нормування  $C_n = 1/\sqrt{a}$ . Тоді хвильові функції матимуть вигляд

$$\langle x|E_n\rangle_{\text{пар}} = \langle x|2n+1\rangle = \frac{1}{\sqrt{a}} \cos\left((2n+1)\frac{\pi x}{2a}\right); \quad (27.22)$$

$$\langle x|E_n\rangle_{\text{непар}} = \langle x|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{a}} \sin\left(2n\frac{\pi x}{2a}\right).$$

На рис. 10 (де 1 —  $\langle x|E_0\rangle$ , 2 —  $\langle x|E_1\rangle$ , 3 —  $\langle x|E_2\rangle$ ) подано графіки кількох перших функцій. Як видно, число нулів хвильової функції і номер стану тісно пов'язані між собою. Якщо не брати до уваги нулі при  $x = \pm a$ , які мають усі функції, то число нулів дорівнює номеру стану.

Знайдені тут власні значення енергії збігаються із середнім значенням гамільтоніана в станах  $|E_n\rangle$ . Зокрема,

$$E_0 = \langle 0|H|0\rangle, \dots, E_n = \langle n|H|n\rangle.$$

Сума середніх значень кінетичної  $\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle$  і потенціальної  $\langle V \rangle$  енергій у певному стані обмежується знизу співвідношенням невизначеностей. Виявляється, що найменше власне значення енергії майже дорівнює мінімальній неточності у визначенні енергії частинки, що перебуває в потенціальній ямі, але неістотно перевищує цю неточність. Останнє необхідно, щоб існувало власне значення.

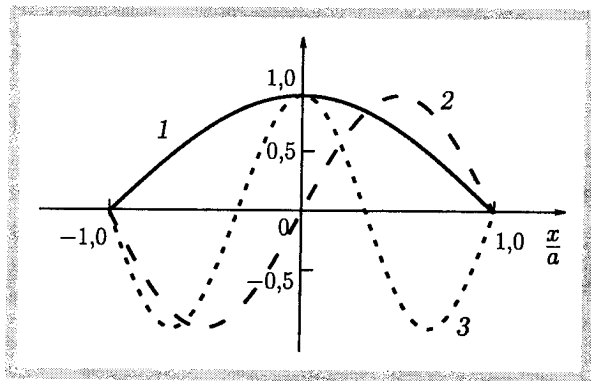


Рис. 10

Аби переконатися в цьому, знайдемо дисперсію координати  $x$  у стані

$$\langle x | E_0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{a}} \cos \frac{\pi x}{2a}:$$

$$D_x = \langle x^2 \rangle = 2 \int_0^a \frac{x^2}{a} \cos^2 \frac{\pi x}{2a} dx = \frac{a^2}{\pi^2} \left( \frac{\pi^2}{3} - 2 \right).$$

Отже, спираючися на вираз (11.1), дістанемо

$$D_E = \frac{D_{p_x}}{2m} \geq \frac{\hbar^2}{8mD_x} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8ma^2} \frac{1}{\pi^2/3 - 2}. \quad (27.23)$$

Порівнявши  $D_E$  з енергією основного рівня

$$E_0 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8ma^2},$$

побачимо, що  $E_0 > D_E$ .

Досі розглядався випадок, коли  $0 < E \leq V_0$ . Випадок  $E < 0$  не реалізується, якщо найменше значення потенціальної енергії додатне. Наявність у цьому разі від'ємних власних значень означало б, що середнє значення оператора кінетичної енергії також від'ємне, що неможливо. Це правило справедливе й у всіх інших задачах: не існує власних значень енергії, менших від найменшого значення потенціальної енергії.

Добуті вище результати можна узагальнити й на випадок тривимірної потенціальної ями. Якісна картина рівнів і функцій така сама, як і в одновимірному випадку, проте є одна суттєва відмінність: при одновимірних ямах дискретні рівні є завжди. Їх число залежить від розмірів ями, але хоча б один рівень  $E_0$  буде. У випадку тривимірних

потенціальних ям справа ускладнюється: при дуже вузьких і мілких ямах дискретних енергетичних рівнів може й не бути. Справді, значення  $E_0$  можна знайти, припустивши, що  $\xi_0 = k_0 a$ , яке йому відповідає, мале, й у формулі (27.14)  $\operatorname{tg} \xi$  розвинути в ряд і обмежитися першим членом. В утвореному квадратному рівнянні залишаємо додатний корінь  $E_0$ :

$$E_0 \approx \frac{\hbar^2}{2ma^2} \left\{ \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{2ma^2}{\hbar^2} V_0} - \frac{1}{2} \right\} = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \left\{ \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{4ma^2}{\hbar^2} V_0 \right) - \frac{1}{2} \right\}.$$

Це значення енергії — порядку  $V_0$ . У випадку тривимірної потенціальної ями найменше значення енергії матиме порядок  $3V_0^*$ . Тим часом, як показано далі, область дискретних власних значень обмежена нерівністю  $0 \leq E_n \leq V_0$ . Отже, для  $\xi \ll 1$  у тривимірному випадку дискретних власних значень може й не бути.

Розглянемо тепер випадок  $E > V_0$ . Класична частинка з такою енергією вільно рухатиметься в просторі. Поведінка квантової частинки визначається хвильовою функцією, яка є розв'язком рівняння Шредінгера (27.3), де  $k$  і  $\kappa$  — дійсні додатні. Виділивши розв'язки з певною парністю, залишемо парні власні функції:

$$\begin{aligned} \langle x|E \rangle_1 &= A_1 \cos \kappa x + B_1 \sin \kappa x; \\ \langle x|E \rangle_2 &= C_1 \cos kx; \\ \langle x|E \rangle_3 &= A_1 \cos \kappa x - B_1 \sin \kappa x. \end{aligned} \quad (27.24)$$

Для знаходження коефіцієнтів  $A_1$ ,  $B_1$  і  $C_1$  та енергії  $E$  маємо два рівняння

$$\langle a|E \rangle_2 = \langle a|E \rangle_3; \quad \left( \frac{d}{dx} \langle x|E \rangle_2 \right)_{x=a} = \left( \frac{d}{dx} \langle x|E \rangle_3 \right)_{x=a}$$

та умову нормування. Число рівнянь на одиницю менше від числа невідомих, тому значення енергії може бути довільним. Це властиво й для непарних власних функцій.

Отже, при  $E > V_0$  спектр власних значень енергії неперервний, а рух частинки необмежений. Значення коефіцієнтів у виразах (27.24) пропонуємо читачеві знайти самостійно.

Підсумуємо.

\*Якщо  $V_0(x, y, z) = V_0(x) + V_0(y) + V_0(z)$ , то змінні відокремлюються; розв'язок рівнянь дорівнюватиме добутковій  $\psi(x)\psi(y)\psi(z)$ , а власне значення  $E_0 \approx 3V_0$ .

Позначимо через  $V_{\min}$  найменше значення потенціальної енергії, а через  $V_{\min}(\infty)$  і  $V_{\max}(\infty)$  — відповідно найменше й найбільше асимптотичні значення потенціальної енергії. Тоді можна стверджувати, що:

- 1) власних значень  $E$ , менших від  $V_{\min}$ , не існує;
- 2) якщо  $V_{\min} < V_{\min}(\infty)$ , то, взагалі кажучи, існують дискретні власні значення енергії  $E_n$ , причому  $V_{\min} < E_n < V_{\min}(\infty)$ ;
- 3) для  $E > V_{\min}(\infty)$  спектр енергії неперервний;
- 4) власні функції рівняння Шредінгера експонентно спадають у тих межах координат, де власне значення  $E$  менше від потенціальної енергії  $V(x)$ .

## 28

## ПРОХОДЖЕННЯ ЧАСТИНКИ КРІЗЬ ОДНОВИМІРНИЙ ПОТЕНЦІАЛЬНИЙ БАР'ЄР

У п. 27 досліджено розв'язки рівняння Шредінгера, коли частинка рухається в полі одновимірної потенціальної ями. При цьому особливу увагу було приділено лише дискретному спектрові енергій частинки. Поставимо тепер завдання докладніше дослідити неперервний спектр енергії для одновимірної задачі. Найпростішою задачею, яка веде до неперервного спектра, є розсіяння частинки на потенціальному бар'єрі. Ця задача за своїм змістом буде аналогічна задачі про частинку в потенціальній ямі, якщо зробити заміну  $V_0 \rightarrow -V_0$  (див. рис. 8). Така інверсія енергії ями веде до якісно нових фізичних результатів, які аж ніяк не можуть бути передбачені на основі знайдених у п. 27 результатів. Розв'язки цієї задачі дають якісне пояснення, зокрема, явища тунелювання, відомого в електроніці, й цілої низки інших ефектів.

Розглянемо прямокутний бар'єр, а потім узагальнимо задачу на бар'єри довільної форми. Нехай на потенціальний бар'єр заввишки  $V_0$  і завширшки  $a$  налітає потік частинок 1 (рис. 11). Відношення числа частинок, що пройшли крізь бар'єр, до числа тих, що налітали, називають коефіцієнтом прозорості бар'єра  $D$ . Відношення числа відбитих від бар'єра частинок до числа тих, що налітали, називають коефіцієнтом відбиття  $R$ .

Наше завдання — знайти коефіцієнти прозорості й відбиття залежно від енергії  $E$  частинок, що налітають на бар'єр. Як бачимо,



треба описати події ззовні бар'єра — праворуч і ліворуч. Події в області бар'єра нас у кінцевому рахунку не цікавлять.

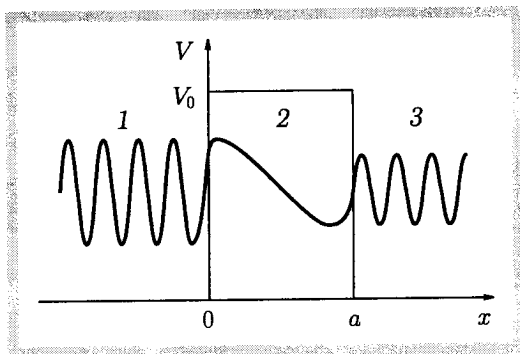


Рис. 11

Розглянемо рівняння Шредінгера, записане у формі (27.2). Тепер потенціальна енергія

$$V(x) = \begin{cases} 0, & x < 0, x > a; \\ V_0, & 0 \leq x \leq a, \end{cases} \quad (28.1)$$

де  $V_0$  — висота потенціального бар'єра.

Спочатку для хвильових векторів введемо такі позначення:

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}; \quad \alpha^2 = \frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}.$$

Для хвильових функцій у кожній із областей 1—3 (див. рис. 11) дістанемо вирази

$$\begin{aligned} \langle x|E \rangle_1 &= Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, & x < 0; \\ \langle x|E \rangle_2 &= Fe^{i\alpha x} + Ge^{-i\alpha x}, & 0 \leq x \leq a; \\ \langle x|E \rangle_3 &= Ce^{ikx}, & x > 0. \end{aligned} \quad (28.2)$$

В області 3 маємо тільки функцію  $Ce^{ikx}$ , бо там є лише ті частинки, що пройшли крізь бар'єр і рухаються в заданому напрямі.

Розглянемо потік щільності ймовірності ліворуч і праворуч від бар'єра:

• ліворуч

$$\begin{aligned} J_1 &= -\frac{i\hbar}{2m} \left\{ \langle E|x \rangle_1 \frac{d}{dx} \langle x|E \rangle_1 - \left( \frac{d}{dx} \langle E|x \rangle_1 \right) \langle x|E \rangle_1 \right\} = \\ &= \frac{\hbar k}{m} (|A|^2 - |B|^2) = v (|A|^2 - |B|^2). \end{aligned}$$

• праворуч

$$J_3 = \frac{\hbar k}{m} |C|^2.$$

Звідси зрозуміло, що величина  $\frac{\hbar k}{m} |A|^2$  дорівнює густині потоку налітаючих частинок,  $\frac{\hbar k}{m} |B|^2$  — густині потоку відбитих частинок, а  $\frac{\hbar k}{m} |C|^2$  — густині потоку частинок, що пройшли крізь бар'єр.

Величину  $D = \left| \frac{C}{A} \right|^2$  назвемо коефіцієнтом прозорості бар'єра, а відношення  $R = \left| \frac{B}{A} \right|^2$  — коефіцієнтом відбиття бар'єра.

Знайдемо тепер коефіцієнти прозорості й відбиття з граничних умов на межах бар'єра:

$$\begin{aligned} \langle x|E \rangle_1|_{x=0} &= \langle x|E \rangle_2|_{x=0}; \\ \langle x|E \rangle_2|_{x=a} &= \langle x|E \rangle_3|_{x=a}; \\ \frac{d}{dx} \langle x|E \rangle_1 \Big|_{x=0} &= \frac{d}{dx} \langle x|E \rangle_2 \Big|_{x=0}; \\ \frac{d}{dx} \langle x|E \rangle_2 \Big|_{x=a} &= \frac{d}{dx} \langle x|E \rangle_3 \Big|_{x=a}. \end{aligned} \quad (28.3)$$

Використавши ці чотири рівняння й умову нормування хвильової функції, можна визначити лише п'ять сталих величин із шести шуканих  $E$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $F$  і  $G$ . Одну з них, наприклад енергію  $E$ , можна взяти довільно. Спектр енергії буде неперервним. Нагадаємо, що тут саме й розглядаємо випадок, коли хвильова функція характеризує неперервний спектр.

Підставимо в рівняння (28.3) значення відповідних розв'язків рівняння Шредінгера, означених формулами (28.2). Дістанемо систему рівнянь для коефіцієнтів:

$$\begin{aligned} A + B &= F + G; & F e^{i\alpha a} + G e^{-i\alpha a} &= C e^{ika}; \\ k(A - B) &= \alpha(F - G); & \alpha(F e^{i\alpha a} - G e^{-i\alpha a}) &= k C e^{ika}. \end{aligned} \quad (28.4)$$

Розглядати розв'язок в області 2 не будемо. Тому виключимо з цих рівнянь сталі  $F$  і  $G$ . Тоді рівняння зводяться до вигляду

$$(\alpha + k)A + (\alpha - k)B = (\alpha + k)e^{i(k-\alpha)a}C;$$

$$(\alpha - k)A + (\alpha + k)B = (\alpha - k)e^{i(k+\alpha)a}C.$$

Звідси знайдемо відношення

$$\frac{C}{A} = \frac{4\alpha k e^{-ika}}{(\alpha + k)^2 e^{-i\alpha a} - (\alpha - k)^2 e^{i\alpha a}}. \quad (28.5)$$

Квадрат модуля цього відношення дає нам вираз для коефіцієнта прозорості бар'єра

$$D = \left| \frac{C}{A} \right|^2 = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \frac{(\alpha^2 - k^2)^2}{\alpha^2 k^2} \sin^2(\alpha a)}. \quad (28.6)$$

Підставивши замість параметрів  $k$  і  $\alpha$  їхні значення, дістанемо

$$D = \left| \frac{C}{A} \right|^2 = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \frac{V_0^2}{E(E - V_0)} \sin^2(\alpha a)}. \quad (28.7)$$

Звідси видно, що коефіцієнт прозорості  $D = 1$ , коли  $E \rightarrow \infty$ . В інших випадках  $D < 1$ . У цьому полягає перша суттєва відмінність у поведінці квантової й класичної частинок відносно бар'єра. Для класичної частинки характерні два значення коефіцієнта прозорості:  $D_{cl} = 1$ , якщо  $E > V_0$ , і  $D_{cl} = 0$ , якщо  $E \leq V_0$ . Квантова частинка з енергією  $E > V_0$  може відбитися від бар'єра, а з енергією  $E < V_0$  — навпаки, може пройти крізь бар'єр. При  $E = 0$  частинка крізь бар'єр не проходить. При енергіях частинки  $E = V_0$  значення коефіцієнта прозорості

$$D = \frac{1}{1 + \frac{E a^2 m}{2\hbar^2}}.$$

Коефіцієнт  $D$  суттєво менший від одиниці, якщо доданок у знаменнику матиме порядок одиниці:

$$\frac{E a^2 m}{2\hbar^2} \approx 1.$$

З цієї формули можна зробити висновок про порядок ширини бар'єра, якщо скінченням буде коефіцієнт проходження. Візьмемо масу електрона  $m$ , а енергію таку, що становить  $E = 1 \text{ Ry} \sim 13,6 \text{ eV}$ . Дістанемо

$$a \approx \sqrt{\frac{\hbar^2}{mE}} \approx 10^{-8} \text{ см.}$$

Отже, йдеться про бар'єри атомарного розміру. Формула (28.6) для коефіцієнта прозорості справедлива тоді, коли енергія частинки  $E > V_0$ .

Для  $E < V_0$  треба взяти до уваги, що коефіцієнт  $\alpha$  стає уявним, і тоді

$$\sin(\alpha a) = i \operatorname{sh}(|\alpha|a), \quad |\alpha| = \sqrt{\left| \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0) \right|}.$$

У цьому разі для коефіцієнта прозорості матимемо

$$D = \left| \frac{C}{A} \right|^2 = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \frac{V_0^2}{E(V_0 - E)} \operatorname{sh}^2(|\alpha|a)}. \quad (28.8)$$

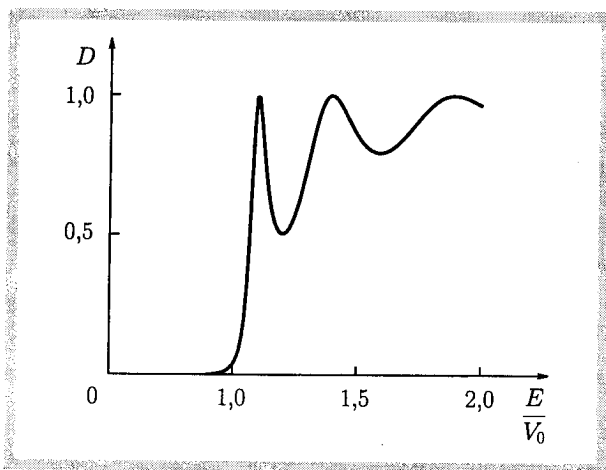


Рис. 12

Залежність коефіцієнта прозорості від енергії частинки схематично зображено на рис. 12. Звідси видно: замість того, щоб асимптотично прямувати до одиниці, коефіцієнт прозорості має так звані «енергетичні вікна», в яких він дорівнює одиниці. Вікна виникають для таких значень енергії налітаючої частинки, для яких  $\alpha a = n\pi$ , де  $n = 0; 1; 2; \dots$ . Підставивши значення  $\alpha$ , дістаємо

$$a \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E_n - V_0)} = n\pi,$$

або

$$E_n - V_0 = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2ma^2}. \quad (28.9)$$

Різницю  $E_n - V_0$  можна трактувати як середню кінетичну енергію частинки

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 (2\pi)^2}{2m\lambda^2}. \quad (28.10)$$

Порівнявши (28.9) і (28.10), знаходимо, що

$$n\lambda = 2a, \quad n \neq 0,$$

тобто по ширині бар'єра вкладається ціле число півхвиль.

Ми докладно розглянули процес проходження частинки крізь одновимірний прямокутний бар'єр. З формул (28.6) і (28.7) чітко видно, що коефіцієнт прозорості визначається поведінкою функції  $\sin^2(\alpha a)$  або функції  $\text{sh}^2(|\alpha|a)$  і залежить від добутку величин  $E - V_0$  та  $a^2$ . Отже, значення коефіцієнта прозорості визначається як шириною бар'єра, так і різницею між повною енергією та потенціальною енергією частинки.

Розглянута щойно задача — основа дослідження широковідомого явища в електроніці — тунелювання електронів крізь потенціальні бар'єри, які створюються тонкими діелектричними прокладками між двома провідними середовищами. Явище тунелювання застосовується також до пояснення фізичних механізмів розпаду ядер.

У реальних системах потенціальний бар'єр не є прямокутним, а має складнішу форму. Узагальнимо добуті результати для коефіцієнта проходження крізь прямокутний бар'єр на випадок потенціальних бар'єрів довільної форми.

Вважатимемо, що енергія  $E$  налітаючої частинки менша від висоти бар'єра  $V_n$ , отже, справедлива умова (28.7). Щоб знайти коефіцієнт прозорості для потенціального бар'єра, зображеного на рис. 13, апроксимуємо бар'єр сукупністю багатьох прямокутних бар'єрів малої ширини. В разі нескінченно малого подрібнення інтервалу  $[a, b]$  сукупність тонких потенціальних бар'єрів досить точно відтворює хід реального потенціалу  $V(x)$ .

Для коефіцієнта прозорості окремого бар'єра завширшки  $\Delta x_n$  і заввишки  $V_n$ , справедлива формула (28.7). Пройти крізь зображений на рис. 13 бар'єр — означає пройти крізь усю сукупність прямокутних бар'єрів. Оскільки коефіцієнт прозорості  $D$  є ймовірнісною характеристикою, то ймовірність проходження крізь весь бар'єр дорівнюватиме добутку ймовірностей проходження частинки крізь сукупність тонких бар'єрів. Отже, коефіцієнт прозорості бар'єра  $V(x)$  визначається формулою

$$D = \prod_n \left| \frac{C_n}{A_n} \right|^2 = \prod_n \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \frac{V_n^2}{E(V_n - E)} \text{sh}^2(\alpha_n \Delta x_n)}. \quad (28.11)$$

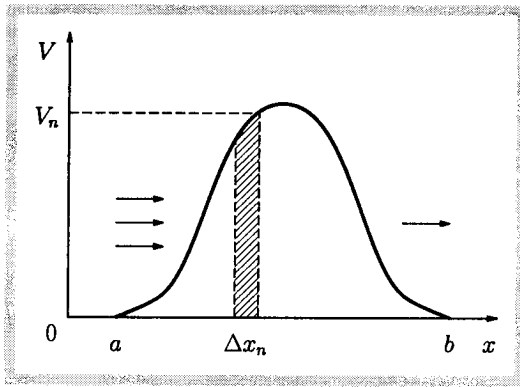


Рис. 13

Розглянемо окремий випадок формули (28.11), коли потенціальна енергія  $V(x)$  є плавною функцією координати, а значення  $\Delta x_n$  не дуже малі. В цьому разі справджується нерівність

$$\alpha_n \Delta x_n = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_n - E)} \Delta x_n > 1.$$

Тоді

$$\text{sh}^2(\alpha_n \Delta x_n) \sim \frac{1}{4} \exp \left( 2 \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_n - E)} \Delta x_n \right).$$

Вважаємо також, що  $V_n$  велике і  $V_n > E$ . Тоді

$$\begin{aligned} & \frac{1}{4} \frac{V_n^2}{E(V_n - E)} \text{sh}^2(\alpha_n \Delta x_n) \approx \\ & \approx \frac{1}{16} \frac{V_n^2}{E(V_n - E)} \exp \left( 2 \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_n - E)} \Delta x_n \right) \gg 1. \end{aligned}$$

Для коефіцієнта прозорості  $D$  можна записати таку формулу:

$$D \approx \prod_n \frac{1}{\frac{1}{16} \frac{V_n^2}{E(V_n - E)} \exp \left( 2 \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_n - E)} \Delta x_n \right)}.$$

Введемо певний коефіцієнт  $D_0$  і запишемо коефіцієнт прозорості в такому вигляді:

$$D = D_0 \exp \left( -2 \sum_n \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_n - E)} \Delta x_n \right).$$

Суму в показнику експоненти записують через інтеграл. Остаточно маємо

$$D = D_0 \exp \left( -2 \int_a^b \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} [V(x) - E]} dx \right). \quad (28.12)$$

Це відома формула для розрахунку коефіцієнта проходження квантової частинки крізь потенціальний бар'єр довільної форми. Коефіцієнт  $D_0$  невизначений і його можна знайти з порівняння з експериментом. Можна строго показати, що формула (28.12) застосовна в квазікласичному наближенні (див. гл. 7).

## 29

### РІВНЯННЯ ШРЕДІНГЕРА ДЛЯ РУХУ ЕЛЕКТРОНА В ПОЛІ ЯДРА. АТОМ ВОДНЮ

Розглянемо одну з найцікавіших і блискуче розв'язаних квантовою теорією задач про рух квантової частинки в сферично-симетричному полі. Прототипом цієї задачі є атом водню. Згідно з нерелятивістською теорією атом водню складається з ядра (протона) та електрона. Гамільтоніан атома водню має форму

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 - \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|}, \quad (29.1)$$

де  $m_1$  — маса протона;  $\mathbf{r}_1$  — координата протона в лабораторній системі;  $m_2$  і  $\mathbf{r}_2$  — відповідно маса й координата електрона.

Рівняння Шредінгера

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varepsilon\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (29.2)$$

є рівнянням, в якому змінні не відокремлюються. Відокремлюються змінні в системі центра мас. Замість координат  $\mathbf{r}_1$  і  $\mathbf{r}_2$  введемо координати центра мас  $\mathbf{R}$  і відносні координати  $\mathbf{r}$ , означивши їх таким чином:

$$\mathbf{R} = \frac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}; \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1. \quad (29.3)$$

Оператори кінетичної енергії відокремлюються в нових змінних. Справді, оператор

$$\hat{T}_x = \frac{1}{m_1} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{1}{m_2} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2}$$

можна записати так:

$$\hat{T}_x = \frac{1}{m_1} \left( \left( \frac{m_1}{M} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2} - 2 \frac{m_1}{M} \frac{\partial}{\partial X} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) + \frac{1}{m_2} \left( \left( \frac{m_2}{M} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2} + 2 \frac{m_2}{M} \frac{\partial}{\partial X} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right).$$

Мішані похідні скоротимо. Дістанемо

$$\hat{T} = \frac{1}{M} \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{1}{m} \frac{\partial^2}{\partial x^2},$$

де  $M = m_1 + m_2$  — загальна маса системи двох частинок, а  $m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  — зведена маса.

Аналогічні співвідношення мають місце для інших складових операторів кінетичних енергій. В атомі водню маса  $M$  є величиною порядку маси протона, а зведена маса  $m$  практично збігається з масою електрона,  $m \approx m_2$ .

Тепер гамільтоніан системи двох частинок запишемо у вигляді суми оператора кінетичної енергії центра мас та гамільтоніана відносного руху, який із певним наближенням можна розглядати як рух електрона навколо ядра:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_R - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r - \frac{e^2}{r}. \quad (29.4)$$

У рівнянні Шредінгера

$$\hat{H}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (29.5)$$

змінні відокремлюються. Хвильову функцію можна записати у вигляді добутку:

$$\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \langle \mathbf{R} | \mathbf{P} \rangle \langle \mathbf{r} | E \rangle. \quad (29.6)$$

Рівняння Шредінгера (29.5) розпадається на систему двох рівнянь:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_R \langle \mathbf{R} | \mathbf{P} \rangle = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} \langle \mathbf{R} | \mathbf{P} \rangle; \quad (29.7)$$

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r - \frac{e^2}{r} \right) \langle \mathbf{r} | E \rangle = E \langle \mathbf{r} | E \rangle. \quad (29.8)$$



Перше рівняння (29.7) описує вільний рух центра мас з імпульсом  $\mathbf{P}$  і кінетичною енергією  $\frac{\mathbf{P}^2}{2M}$ . Хвильова функція

$$\langle \mathbf{R} | \mathbf{P} \rangle = \frac{1}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}} \exp \frac{i}{\hbar} \mathbf{P} \mathbf{R} \quad (29.9)$$

є власною функцією оператора імпульсу центра мас.

Друге рівняння (29.8) описує відносний рух електрона з енергією  $E$  в кулонівському полі ядра. Власне значення енергій  $\varepsilon$  оператора Гамільтона  $\hat{H}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  буде сумою енергій вільного руху центра мас та відносного руху:

$$\varepsilon = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + E.$$

Розглянемо докладніше рівняння (29.8). У гамільтоніані

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r - \frac{Ze^2}{r} \quad (29.10)$$

не фігурують спінові змінні, тому хвильова функція буде добутком власної функції  $\langle \mathbf{r} | E \rangle$  на спінорі  $\langle \sigma | s \rangle$ :

$$\psi(x, y, z, \sigma) = \langle \mathbf{r} | E \rangle \langle \sigma | s \rangle. \quad (29.11)$$

Тут  $s$  — власне значення проекції спіну,  $s = \hbar m_s$ , де  $m_s = \pm 1/2$ .

Спочатку з'ясуємо в принципі питання про виродженість власних значень енергії та про інтеграли руху. З того, що число ступенів вільності дорівнює трьом, випливає, що власні значення  $E$  вироджені.

Потенціал Кулона є сферично-симетричною функцією, і має місце ізотропність простору. Отже, інтегралом руху буде  $L$ . Гамільтоніан задачі (29.10) симетричний також відносно поворотів навколо осі  $z$ , тому поряд із  $L$  зберігається й  $L_z$ . Отже, інтегралами руху в цій задачі є енергія  $E$ , орбітальний момент кількості руху  $L$  і його проекція на вісь  $z$  —  $L_z$ . Відповідно до цього оператори  $\hat{L}$  і  $\hat{L}_z$  комутують із гамільтоніаном.

У рівнянні (29.8) перейдемо до сферичної системи координат  $\{r, \theta, \varphi\}$ , у результаті чого відокремлюватимуться змінні. Подамо тут відомі співвідношення з диференціальної геометрії, на основі яких переходять від декартової до довільної криволінійної ортогональної системи координат  $\{q_i\}$ . Виходячи з формули для квадрата довжини елементарного відрізка в криволінійній ортогональній системі

$$ds^2 = \sum_i D_i^2 (dq_i)^2$$

(де  $D_i$  — коефіцієнти, що залежать від  $q_i$ ), для лапласіана матимемо таку формулу:

$$\Delta = \frac{1}{D_1 D_2 D_3} \left( \frac{\partial}{\partial q_1} \frac{D_2 D_3}{D_1} \frac{\partial}{\partial q_1} + \frac{\partial}{\partial q_2} \frac{D_3 D_1}{D_2} \frac{\partial}{\partial q_2} + \frac{\partial}{\partial q_3} \frac{D_1 D_2}{D_3} \frac{\partial}{\partial q_3} \right).$$

Зокрема, для сферичної системи координат, коли

$$q_1 = r; \quad q_2 = \theta; \quad q_3 = \varphi,$$

дістанемо

$$D_1 = 1; \quad D_2 = r; \quad D_3 = r \sin \theta.$$

Тоді для квадрата довжини елементарного відрізка матимемо

$$ds^2 = dr^2 + r^2 d\theta^2 + r^2 \sin^2 \theta d\varphi^2.$$

Оператор Лапласа в сферичній системі координат

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right).$$

Зіставивши цей вираз із (23.8), побачимо, що

$$-\hbar^2 \Delta = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) + \frac{\hat{L}^2(\theta, \varphi)}{r^2}.$$

Зауважимо, що змінні  $\theta$  і  $\varphi$  канонічно спряжені з величинами  $L^2$  і  $L_z$ . У сферичній системі координат рівняння Шредінгера для електрона в атомі водню матиме вигляд

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) - \frac{Ze^2}{r} \right] \langle r, \theta, \varphi | E \rangle = E \langle r, \theta, \varphi | E \rangle. \quad (29.12)$$

Частина гамільтоніана, яка залежить від кутів, — не що інше, як  $\frac{\hat{L}^2(\theta, \varphi)}{2mr^2}$ . Ввівши ще й оператор радіального імпульсу за формулою

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

рівняння (29.8); або (29.12) можна записати компактно:

$$\left( \frac{\hat{P}_r^2}{2m} + \frac{\hat{L}^2(\theta, \varphi)}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{r} \right) \langle r, \theta, \varphi | E \rangle = E \langle r, \theta, \varphi | E \rangle. \quad (29.13)$$

Окремі доданки оператора енергії в рівнянні (29.13) характеризують енергію радіального й обертального рухів та енергію кулонівської взаємодії електрона з ядром. Уся залежність від кутів, що була у вихідному гамільтоніані, міститься тепер лише в операторі  $\hat{L}^2(\theta, \varphi)$ . Тому комутатор

$$\hat{H}\hat{L}^2 - \hat{L}^2\hat{H} = 0.$$

Власна функція  $\langle r, \theta, \varphi | E \rangle$  буде добутком радіальної функції на власну функцію оператора  $\hat{L}^2(\theta, \varphi)$ :

$$\langle r, \theta, \varphi | E \rangle = \langle \theta, \varphi | l, m_l \rangle \langle r | E, l \rangle. \quad (29.14)$$

Тут  $\langle \theta, \varphi | l, m_l \rangle$  позначає сферичну функцію  $\langle \theta, \varphi | l, m_l \rangle = Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$ , що є власною функцією оператора

$$\hat{L}^2(\theta, \varphi) \langle \theta, \varphi | l, m_l \rangle = \hbar^2 l(l+1) \langle \theta, \varphi | l, m_l \rangle. \quad (29.15)$$

Підставимо добуток (29.14) у рівняння (29.13). Замість оператора  $\hat{L}^2(\theta, \varphi)$  запишемо його власні значення  $\hbar^2 l(l+1)$ . Помножимо обидві частини рівняння на функцію  $\langle \theta, \varphi | l, m_l \rangle^*$  і проінтегруємо по кутах  $\theta$  і  $\varphi$ , використавши умову нормування

$$\int_0^{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \langle l, m_l | \theta, \varphi \rangle \langle \theta, \varphi | l, m_l \rangle \sin \theta \, d\theta \, d\varphi = 1.$$

У результаті кутові змінні зникають, і дістаємо рівняння для радіальної функції  $\langle r | E, l \rangle$ :

$$\left( \frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{r} \right) \langle r | E, l \rangle = E \langle r | E, l \rangle. \quad (29.16)$$

Це рівняння Шредінгера для радіального руху електрона. Потенціальна енергія радіального руху складається вже з двох доданків:  $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$  — потенціальної енергії відцентрових сил та  $-\frac{Ze^2}{r}$  — кулонівської енергії. Підсумкова крива  $V(r)$  становитиме суму двох енергій.

Графік потенціальної енергії зручно зобразити в атомних одиницях, взявши за одиницю довжини борівський радіус  $a_B = \frac{\hbar^2}{me^2}$ , а за одиницю енергії —  $1 \text{ Ry} = \frac{e^2}{2a_B} = 13,6 \text{ eV}$ . Тоді потенціальна енергія в атомних одиницях становитиме

$$V(\rho) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m a_B^2 \rho^2} - \frac{Ze^2}{a_B \rho} = \frac{e^2}{2a_B} \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{Ze^2}{a_B \rho} = \left( \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{2Z}{\rho} \right),$$

де  $\rho = r/a_B$  — безрозмірна відстань.

Ефективна потенціальна енергія електрона  $V(\rho)$  має потенціальну яму в кулонівському полі ядра (рис. 14, де 1 — це  $l(l+1)/\rho^2$ ; 2 — це  $-2Z/\rho$ ). Як видно, розміри ями змінюватимуться залежно від значення

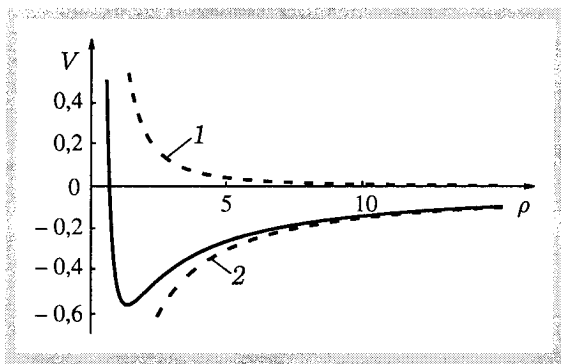


Рис. 14

орбітального квантового числа  $l$  і від заряду ядра  $Z$ . Яма мілкішає зі зростанням  $l$  і стає глибшою зі зростанням  $Z$ . Глибина ями при  $l = 1$  становить порядку  $1 R_y$ .

Особливістю розглядуваної ями є її нескінченна протяжність, спричинена повільним спаданням кулонівського потенціалу зі зростанням відстані  $r$ .

Досі розглядалися потенціали з дуже швидко змінюваним характером кривої (яма, бар'єр). Тепер розглянемо протилежний цікавий випадок ями не стільки глибокої, скільки дуже широкої.

Рівняння (29.16) описує одновимірний рух. Про можливі розв'язки цього рівняння можна робити висновок на основі загальних властивостей, які ми обговорили в п. 27, розглянувши модель потенціальної ями. Асимптотичне значення  $V(\rho)$  при  $r \rightarrow \infty$  дорівнює нулю. Крім того,  $\min V(\rho) < 0$ . Спектр енергії відносного руху електрона складатиметься з двох частин — дискретної та неперервної. До дискретної частини належать від'ємні власні значення, а до неперервної — додатні.

Розв'яжемо рівняння (29.16) для дискретних власних значень, котрі, як уже з'ясовано, — всі від'ємні. Рівняння на власні функції в (29.16) зводиться, як відомо, до рівняння для поліномів Лагерра. Нам треба знайти власні функції  $\langle r | E_n, l \rangle$  і власні значення  $E_n$ , коли  $E_n < 0$ . Перейдемо до безрозмірної форми й виділимо асимптотичний розв'язок. Замість  $E_n$  писатимемо праворуч  $|E_n|$ , де  $n$  — номер рівняння. Поділи-

мо обидві частини на  $4|E_n|$ . Рівняння набирає вигляду

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{8m|E_n|} \left( \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{8m|E_n|r^2} - \frac{Ze^2}{4|E_n|r} + \frac{1}{4} \right\} \langle r | E_n, l \rangle = 0. \quad (29.17)$$

Як видно,  $\sqrt{\frac{\hbar^2}{8m|E_n|}}$  є характерною довжиною; позначимо її через  $a_n$  і вважатимемо одиницею масштабу довжини в даній задачі.

Цікаво, що кожний рівень енергії має свою характерну одиницю довжини  $a_n$ . У безрозмірній формі рівняння запишеться так:

$$\left( -\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{\lambda_n}{\rho} + \frac{1}{4} \right) \langle \rho | E_n, l \rangle = 0, \quad (29.18)$$

де

$$\rho = \frac{r}{a_n}; \quad a_n = \sqrt{\frac{\hbar^2}{8m|E_n|}}; \quad \lambda_n = \frac{Ze^2}{4|E_n|a_n}. \quad (29.19)$$

Знайдемо асимптотичний розв'язок, залишивши в рівнянні доданки, що не зникають при  $\rho \rightarrow \infty$ . Маємо

$$\left( -\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{1}{4} \right) \langle \rho | E_n \rangle = 0,$$

звідки

$$\langle \rho | E_n, l \rangle_{\rho \rightarrow \infty} = e^{-\rho/2}. \quad (29.20)$$

Дістали експонентно спадну функцію, як і має бути для областей усередині потенціальної стінки. Зазначимо, що  $\rho^s e^{-\rho/2}$ , де  $s$  — скінченне ціле число, також буде асимптотичним розв'язком. Шукатимемо радіальну функцію  $\langle \rho | E_n, l \rangle$  у вигляді добутку:

$$\langle \rho | E_n, l \rangle = F(\rho) e^{-\frac{\rho}{2}}, \quad (29.21)$$

де  $F(\rho)$  — функція, яку треба знайти. Вона описує поведінку радіальної хвильової функції на малих  $\rho$ . Підставивши в (29.18) добуток (29.21), після нескладних перетворень дістанемо диференціальне рівняння для функції  $F(\rho)$ :

$$F''(\rho) + \left( \frac{2}{\rho} - 1 \right) F'(\rho) + \left( \frac{\lambda_n}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{1}{\rho} \right) F(\rho) = 0. \quad (29.22)$$

Функцію  $F(\rho)$  шукатимемо у вигляді степеневого ряду, який має збігатися до скінченного значення при  $\rho \rightarrow 0$ . Тому при  $\rho \rightarrow 0$  добуток  $F(\rho)e^{-\rho/2}$  має поводити себе як  $\rho^s e^{-\rho/2}$ . Отже, покладемо

$$F(\rho) = \rho^s (a_0 + a_1 \rho + \dots) \equiv \rho^s L(\rho), \quad (29.23)$$

де  $a_0, a_1, \dots$  — невідомі коефіцієнти. Підставивши (29.23) у рівняння (29.22) і прирівнявши до нуля коефіцієнти при однакових степенях  $\rho$ , дістанемо систему співвідношень, з яких можна знайти коефіцієнти  $a_n$ , якщо відоме  $a_0$ , а також значення  $s$ . Показник степеня  $s$  у (29.23) визначимо з рівняння (29.22), якщо підставимо замість  $F(\rho)$  вираз  $\rho^s$ , зберемо найнижчі степені  $\rho$  і прирівняємо коефіцієнти при них до нуля. В результаті матимемо

$$s(s-1) + 2s - l(l+1) = 0,$$

що дає  $s = l$  і  $s = -l - 1$ . Від'ємні значення  $s$  відкидаємо, бо  $F(\rho)$  має бути скінченною при  $\rho = 0$  і  $a_0 \neq 0$ . Залишається  $s = l$ . Підставивши в (29.22) функцію  $F(\rho) = \rho^l L(\rho)$ , дістанемо рівняння для  $L(\rho)$ :

$$\begin{aligned} \rho^l L''(\rho) + 2l\rho^{l-1} L' + \rho^{l-1}(2-\rho)L' - \\ - l\rho^{l-1} L + (\lambda_n \rho^{l-1} - \rho^{l-1})L = 0; \quad (29.24) \\ \rho L''(\rho) + (2l+2-\rho)L'(\rho) + (\lambda_n - l - 1)L(\rho) = 0. \end{aligned}$$

Із цих рівнянь виведемо рекурентні співвідношення для  $a_\nu$ :

$$a_{\nu+1} = -\frac{\lambda_n - l - 1 - \nu}{(\nu+1)(2l+2+\nu)} a_\nu. \quad (29.25)$$

При  $\nu \rightarrow \infty$  ряд для  $L$  стає знакосталим:  $a_{\nu+1} \sim \frac{1}{\nu+1} a_\nu$ , звідки випливає, що  $a_\nu \sim \frac{1}{\nu!}$ , а функція  $L(\rho)$  прямує до  $e^\rho$ , що суперечить асимптотичній умові (29.21). Єдиний вихід у тому, щоб обірвати ряд функції  $L$  на певному степені  $\rho^{n_r}$ . Скориставшись тимчасовою невизначеністю параметра  $\lambda$ , до складу якого входить  $E_n$ , покладемо  $\lambda_n = n$ . У результаті рекурентне співвідношення обірветься на певному  $a_{n_r}$ , бо  $a_{n_r} + 1$  уже дорівнюватиме нулю, де  $n_r$  визначається з чисельника формули (29.25):

$$n - l - 1 - n_r = 0.$$

Тут  $n_r$  означає максимальний степінь полінома  $L(\rho)$  і має зміст радіального квантового числа, а  $n$  — головне квантове число, через яке

виражається власне значення енергії. З формули (29.19)

$$\lambda_n = \frac{Ze^2}{4|E_n|a_n} = \frac{Ze^2}{2\sqrt{|E_n|}} \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} = n$$

знаходимо

$$|E_n| = \frac{Z^2 e^4 m}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}.$$

Власні значення енергії для дискретних станів

$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 m}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1 + l + n_r = 1; 2; 3; \dots, \quad (29.26)$$

а характеристика одиниці довжини  $a_n$  становитиме

$$a_n = \frac{\hbar^2 n}{2me^2 Z} = \frac{n}{2Z} a_B, \quad (29.27)$$

де  $a_B$  — борівський радіус,  $a_B = \frac{\hbar^2}{me^2} \simeq 0,57 \cdot 10^{-8}$  см.

Як видно,  $a_n$  прямо пропорційна  $n$  й обернено пропорційна заряду ядра  $Z$ . Це означає, що головні максимуми (мінімуми) радіальних функцій зі зростанням  $n$  віддалятимуться, а зі зростанням  $Z$  наблизитимуться до початку координат\*.

Енергію, яка становить  $\frac{e^2}{2a_B} \simeq 13,6$  eV, називають рідбергом ( $Ry$ ).

Виражене в рідбергах власне значення енергії

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2}, \quad (29.28)$$

$n$  — головне квантове число. Кожному значенню енергії  $E_n$  відповідає певна сукупність значень квантових чисел  $l$  і  $n_r$ . Її визначають із рівності

$$n = l + 1 + n_r.$$

Спинимось на допустимих значеннях орбітального квантового числа  $l$ , беручи потрібний степінь  $n_r = n - l - 1$  полінома  $L(\rho)$ . Допустимі значення квантового числа  $l$  лежать у межах

$$0 \leq l \leq n - 1. \quad (29.29)$$

Ця рівність з погляду фізики означає, що  $n$ -й енергетичний рівень  $n$ -кратно вироджений за орбітальним квантовим числом  $l$ . Таке  $n$ -кратно виродження за квантовим числом  $l$  (а квантове число  $l$  характеризує

\* До ядра атома.

орбітальний рух) властиве тільки для руху частинки в кулонівському полі. Якщо частинка рухається в інших центральнo-симетричних полях, то її енергія залежатиме як від головного квантового числа  $n$ , так і від орбітального квантового числа  $l$ .

Означимо тепер повний опис стану електрона в полі ядра для випадку дискретного спектра енергії (29.28). Рух електрона в полі ядра в нерелятивістському випадку згідно з (29.13) можна розкласти на радіальний рух, що виражається рівнянням (29.18) і характеризується квантовими числами  $n$  і  $l$ , орбітальний рух, який описується в рівнянні (29.13) оператором  $\hat{L}^2(\theta, \varphi)$ , а в рівнянні (29.15) — власною функцією  $\langle \theta, \varphi | l, m_l \rangle$  і квантовими числами  $l$ ,  $m_l$ , і рух у спіновому просторі, що характеризується згідно з (29.11) спінором  $|s\rangle$  і квантовими числами  $m_s$ . Отже, повний опис стану електрона в полі ядра складається з чотирьох квантових чисел:  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  і  $m_s$ . Головне квантове число  $n$  набуває лише цілих додатних значень:  $n = 1; 2; 3; 4; \dots$ . Можливі значення орбітального квантового числа  $l = 0; 1; 2; 3; \dots$  обмежені зверху значенням  $n$  за умовою (29.29):

$$0 \leq l \leq n - 1.$$

Магнітне квантове число  $m_l$  обмежене значенням  $l$ :

$$-l \leq m_l \leq l.$$

Спінове квантове число  $m_s$  має два значення:

$$m_s = \pm \frac{1}{2}.$$

У центральнo-симетричному полі кожний стан із квантовими числами  $n$  і  $l$  вироджений за  $m_l$  і  $m_s$ . Кратність виродження за  $m_l$  дорівнює  $2l + 1$ , а за  $m_s$  — дорівнює 2. Отже, кратність виродження становить  $2(2l + 1)$ . У русі в кулонівському полі настає ще  $n$ -кратне виродження за  $l$ :  $l = 0; 1; 2; \dots, n - 1$ . Сумарне виродження стаціонарного стану (29.26) із квантовим числом  $n$

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l + 1) = 2n^2.$$

Таким чином, визначено не тільки власні значення енергії, а й радіальну функцію, чим завершено вивчення рівняння Шредінгера. Залишається детальніше обговорити властивості спочатку радіальної, а потім повної хвильової функції.



Доведено, що  $L(\rho)$  є знакозмінним поліномом степеня  $n_r$ , де  $n_r = n - l - 1$ :

$$L_{n_r}(\rho) = a_0 + a_1\rho + \dots + a_{n_r}\rho^{n_r}.$$

Маючи рекурентне співвідношення (29.25), можна винести  $a_0$  за дужки й записати докладно решту коефіцієнтів. Зокрема,  $a_0$  визначається з умови нормування. Проте цього не робитимемо, бо відомо, що  $L_{n_r}(\rho)$  є приєднаним поліномом Лагерра й має свою стандартну форму, яка не збігається із запропонованою. Для приєднаних поліномів Лагерра справедливе співвідношення (29.25), тільки його записують навпаки:  $a_\nu$  через  $a_{\nu+1}$ . Вважають, що коефіцієнт  $a_{n_r}$  при найвищому степені  $\rho^{n_r}$  дорівнює  $(-1)^{n_r}$ . Переписавши ще рекурентне співвідношення (29.25) у формі

$$a_\nu = -\frac{(\nu+1)(2l+2+\nu)}{n-1-l-\nu}a_{\nu+1},$$

дістанемо

$$L_{n_r}(\rho) \equiv Q_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) = (-1)^{n_r} \left\{ \rho^{n_r} - \frac{n_r(2l+1+n_r)}{1} \rho^{n_r-1} + \frac{n_r(2l+1+n_r)(n_r-1)(2l+1+n_r-1)}{1 \cdot 2} \rho^{n_r-2} - \dots \right\}.$$

Поліноми  $Q_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)$ , як і поліноми Лежандра, можна подати в компактній формі:

$$Q_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) = e^\rho \rho^{-(2l+1)} \frac{d^{2l+1}}{d\rho^{2l+1}} e^{-\rho} \rho^{n+1} = L_{n+1}^{2l+1}(\rho).$$

Радіальну функцію  $\langle \rho | E_n, l \rangle \equiv \langle \rho | n, l \rangle$  запишемо через приєднані поліноми Лагерра:

$$\langle \rho | n, l \rangle = C_{nl} e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^l L_{n+1}^{2l+1}(\rho). \quad (29.30)$$

Нормувальний множник визначимо за формулою

$$C_{nl} = \frac{1}{\sqrt{(2a_n)^3}} \sqrt{\frac{4}{n!(n-l-1)!(n+1)!}}.$$

Нормовану безрозмірну радіальну функцію можна записати також через вироджену гіпергеометричну функцію:

$$\langle \rho | n, l \rangle = N_{nl} \left( \frac{2Z\rho}{n} \right)^l F \left( -n+l+1, 2l+1, \frac{2Z\rho}{n} \right) e^{-\frac{Z\rho}{n}},$$

де нормувальний множник

$$N_{nl} = \frac{1}{(2l+1)!} \left[ \frac{(n+l)!}{2n(n-l-1)!} \right]^{1/2} \left( \frac{2Z}{n} \right)^{3/2},$$

а  $F(a, b, x)$  — вироджена гіпергеометрична функція.

Підіб'ємо підсумки щодо форми хвильової функції електрона в полі ядра для дискретного спектра енергій  $E_n$ . Зібравши вирази (29.30), (29.14) у формулі (29.11), остаточно матимемо

$$\psi(r, \theta, \varphi, \sigma) = C_{nl} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n-1}^{2l+1}(\rho) Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \langle \sigma | s \rangle. \quad (29.31)$$

Імовірність перебування електрона в елементарному об'ємі  $dV = r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr$  біля точки з координатами  $(r, \theta, \varphi)$  становитиме

$$|\psi(x, y, z, \sigma)|^2 r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr = |C_{nl} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n-1}^{2l+1}(\rho)|^2 r^2 \times \\ \times |Y_{lm_l}(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr. \quad (29.32)$$

Інформація про розподіл електронної густини — дуже важлива для пояснення природи хімічних зв'язків, структури твердих тіл. Розглянемо такий розподіл у найпростішому атомі водню. Як впливає з формули (29.32), просторовий розподіл щільності ймовірності зручно зобразити окремо як радіальний розподіл за відстанню від ядра та як розподіл за кутами  $\theta$  і  $\varphi$ .

Почнемо з аналізу радіального розподілу електронної густини. Радіальні функції  $\langle \rho | n, l \rangle$  нормовані співвідношенням

$$\int_0^{\infty} |\langle \rho | n, l \rangle|^2 r^2 dr = 1.$$

З цього можна зробити висновок, що величина  $|\langle \rho | n, l \rangle|^2 r^2 dr$  має зміст ймовірності перебування електрона у сферичному шарі на проміжку  $[r, r + dr]$ . Тоді  $w(\rho) = |\langle \rho | n, l \rangle|^2 r^2$  характеризує щільність ймовірності розподілу електронної густини. В табл. 3 подано радіальні водневі функції для деяких станів, визначені із загального розв'язку радіального рівняння Шредінгера (29.18). Радіальний рух характеризується двома квантовими числами: головним  $n$  та орбітальним  $l$ .

Усі функції, крім тих, що відповідають  $s$ -станам, станам з  $l = 0$ , при  $\rho \rightarrow 0$  прямують до нуля.

З табл. 4, де подано вирази для щільності ймовірності радіально-го розподілу електронів у атомі водню, видно, що функції електронної

Таблиця 3

Стан	$n_r$	$\langle \rho   n, l \rangle$
1s	0	$2e^{-\rho}$
2s	1	$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{\rho}{2}\right) e^{-\rho/2}$
2p	0	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \rho e^{-\rho/2}$
3s	2	$\frac{2}{3\sqrt{3}} \left(1 - \frac{2}{3}\rho + \frac{2}{27}\rho^2\right) e^{-\rho/3}$
3p	1	$\frac{8}{27\sqrt{6}} \rho \left(1 - \frac{1}{6}\rho\right) e^{-\rho/3}$
3d	0	$\frac{4}{81\sqrt{30}} \rho^2 e^{-\rho/3}$
4f	0	$\frac{1}{786\sqrt{35}} \rho^3 e^{-\rho/4}$

густини мають максимуми, кількість яких залежить від  $n$  і  $l$ . Кількість максимумів щільності розподілу для даного стану  $\{n, l\}$  дорівнює  $n - l$ . Якщо розглядати максимуми по висоті, то можна помітити, що функції, для яких є два й більше максимумів, характеризуються також головним максимумом, який є найвищим і, очевидно, відіграє найбільшу роль в описі розміщення електрона в заданому стані  $\{n, l\}$ .

Значення  $\rho$ , що відповідає головному максимуму, називатимемо найімовірнішим значенням відстані  $\rho_M$ -електрона від ядра. Зі зростанням головного квантового числа значення  $\rho_M$  збільшується, що вказує на віддалення електрона від ядра для збуджених станів (рис. 15). Наприклад, для стану 1s (основний стан атома водню)  $\rho_M = 1$ . Це відповідає відстані, що дорівнює радіусу першої борівської орбіти в борівській теорії атома. Відповідно для станів 2s значення  $\rho_M = 5$ , а для станів 3s  $\rho_M = 13$ . Зі збільшенням орбітального квантового числа  $l$  значення  $\rho_M$  зменшується. Це видно з графіків для станів 2s і 2p: у першому випадку  $l = 0$  і  $\rho_M = 5$ , а в другому —  $l = 1$  і  $\rho_M = 4$ . Це саме спостерігається й для вищих станів.

Зі зростанням головного квантового числа  $n$  висота головних максимумів зменшується. Це пов'язано зі збільшенням об'єму, в якому локалізується електрон.

Якщо щільність розподілу електронної густини не залежить від орієнтації його спіну, то взаємодія електрона з ядром не залежить від на-

Таблиця 4

Стан	$n_r$	$w(\rho) =  \langle \rho   n, l \rangle ^2 \rho^2$
1s	0	$4\rho^2 e^{-2\rho}$
2s	1	$\frac{1}{2} \left(1 - \frac{\rho}{2}\right)^2 e^{-\rho}$
2p	0	$\frac{1}{4 \cdot 6} \rho^4 e^{-\rho}$
3s	2	$\left(\frac{2}{3\sqrt{3}}\right)^2 \left(1 - \frac{2}{3}\rho + \frac{2}{27}\rho^2\right)^2 \rho^2 e^{-\frac{2}{3}\rho}$
3p	1	$\left(\frac{8}{27\sqrt{6}}\right)^2 \left(1 - \frac{1}{6}\rho\right)^2 \rho^4 e^{-\frac{2}{3}\rho}$
3d	0	$\left(\frac{4}{81\sqrt{30}}\right)^2 \rho^6 e^{-\frac{2}{3}\rho}$
.....	.....	.....
4f	0	$\left(\frac{1}{786\sqrt{35}}\right)^2 \rho^8 e^{-\rho/2}$

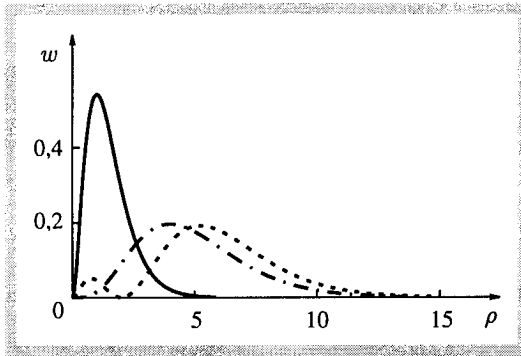


Рис. 15

пряму спіну. Крім того, у вихідному гамільтоніані не враховуються спіно-орбітальні взаємодії.

Щоб проаналізувати кутовий розподіл електронної густини, скористаємося сферичними функціями  $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$  в явному вигляді. Ці функції нормовані. Вирази для деяких із них подано в табл. 5.

Стан із  $l = 0$  записують як  $s$ -стан (від слова simple — простий), із  $l = 1$  — як  $p$ -стан (proud), із  $l = 2$  — як  $d$ -стан (dispers), з  $l = 3$  — як  $f$ -стан.

Таблиця 5

Стан	$l$	$m_l$	$Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$	$L$	$L_z$
$s$	0	0	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$	0	0
$p$	1	1	$\sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{i\varphi} \sin \theta$	$\hbar\sqrt{2}$	$\hbar$
		0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$		0
		-1	$\sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{-i\varphi} \sin \theta$		$-\hbar$
$d$	2	2	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} e^{i2\varphi} \sin^2 \theta$	$\hbar\sqrt{6}$	$2\hbar$
		1	$\sqrt{\frac{15}{8\pi}} e^{i\varphi} \sin \theta \cos \theta$		$\hbar$
		0	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$		0
		-1	$\sqrt{\frac{15}{8\pi}} e^{-i\varphi} \sin \theta \cos \theta$		$-\hbar$
		-2	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} e^{-i2\varphi} \sin^2 \theta$		$-2\hbar$
$f$	3	3	$\sqrt{\frac{35}{64\pi}} e^{i3\varphi} \sin^2 \theta \cos \theta$	$\hbar\sqrt{12}$	$3\hbar$
		2	$\sqrt{\frac{105}{32\pi}} e^{i2\varphi} \sin^2 \theta \cos \theta$		$2\hbar$
		1	$\sqrt{\frac{21}{64\pi}} e^{i\varphi} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1)$		$\hbar$
		0	$\sqrt{\frac{7}{16\pi}} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$		0
		-1	$\sqrt{\frac{21}{64\pi}} e^{-i\varphi} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1)$		$-\hbar$
		-2	$\sqrt{\frac{105}{32\pi}} e^{-i2\varphi} \sin^2 \theta \cos \theta$		$-2\hbar$
		-3	$\sqrt{\frac{35}{64\pi}} e^{-i3\varphi} \sin^3 \theta$		$-3\hbar$

Примітка. Функції  $L_x L_y$  є неозначеними.

Таблиця 6

$l$	$m_l$	$ \Theta_{lm_l}(\theta) ^2$	$\sum_{m_l=-l}^l  \Theta_{lm_l}(\theta) ^2$
0	0	1/2	1/2
1	$\pm 1$	$\frac{3}{4} \sin^2 \theta$	$\frac{3}{2}$
	0	$\frac{3}{2} \cos^2 \theta$	
2	$\pm 2$	$\frac{15}{16} \sin^4 \theta$	$\frac{5}{2}$
	$\pm 1$	$\frac{15}{4} \sin^2 \theta \cos^2 \theta$	
	0	$\frac{5}{8} (3 \cos^2 \theta - 1)^2$	
3	$\pm 3$	$\frac{35}{32} \sin^6 \theta$	$\frac{7}{2}$
	$\pm 2$	$\frac{105}{26} \sin^4 \theta \cos^2 \theta$	
	$\pm 1$	$\frac{21}{32} \sin^2 \theta (5 \cos^2 \theta - 1)^2$	
	0	$\frac{7}{8} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)^2$	

Імовірність перебування частинки на сфері, радіус якої дорівнює 1, буде

$$w(\theta, \varphi) d\Omega = |Y_{lm_l}(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (29.33)$$

Згідно з формулами (23.19) сферична функція

$$Y_{lm_l}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \Theta_{lm_l}(\theta) e^{im_l \varphi}, \quad (29.34)$$

де

$$\Theta_{lm_l}(\theta) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m_l|)!}{2(l+|m_l|)!}} P_l^{|m_l|}(\cos \theta).$$

У виразі для  $|Y_{lm_l}(\theta, \varphi)|^2$  у формулі (29.33) зникає залежність від кута  $\varphi$ , що зумовлено ізотропністю простору, в якому рухається електрон.

Проінтегруємо вираз (29.33) по  $\varphi$  від 0 до  $2\pi$ . Тоді матимемо

$$w(\theta) \sin \theta d\theta = |\Theta_{lm_l}(\theta)|^2 \sin \theta d\theta. \quad (29.35)$$

Формула (29.35) характеризує ймовірність знаходження частинки в довільному місці сфери між широтами  $\theta$  і  $\theta + d\theta$ . Оскільки площа сферичного пояса між цими широтами дорівнює  $2\pi \sin \theta d\theta$ , то ймовірність перебування електрона на широті  $\theta$ , віднесена до одиниці площі сфери одиничного радіуса, становить  $\frac{1}{2\pi} |\Theta_{lm_l}(\theta)|^2$ .

У табл. 6 наведено функції  $|\Theta_{lm_l}(\theta)|^2$ , які характеризують розподіли електронної густини по широті  $\theta$  на одиничній сфері. У цій самій таблиці подано також суми щільностей імовірностей  $|\Theta_{lm_l}(\theta)|^2$  за всіма можливими значеннями  $m_l$  при заданому орбітальному числі  $l$ . Як видно, завжди справедлива умова

$$\sum_{m_l=-l}^l |\Theta_{lm_l}(\theta)|^2 = \text{const.}$$

### 30

## РУХ ЕЛЕКТРОНА В ПОЛІ ЯДРА. НЕПЕРЕРВНИЙ СПЕКТР ЕНЕРГІЇ

Розглянемо розв'язки рівняння Шредингера для радіального руху при додатних значеннях енергії. Такий рух характеризуватиметься неперервним спектром енергій.

При  $r \rightarrow \infty$  асимптотичне значення потенціальної енергії  $V(r) = 0$ . Електрон при  $E > 0$  рухається в необмеженому просторі й не утворює зв'язаного стану в полі ядра. Відбувається розсіяння електрона в кулонівському полі ядра, яке має заряд  $Ze$ . У задачах на розсіяння зазвичай цікавляться поведінкою розсіяної частинки, зокрема електрона, на великих відстанях від центра розсіяння, яким у цьому разі є ядро атома. Розсіяння в кулонівському полі має свої особливості порівняно з іншими потенціальними полями. Тому спочатку визначимо асимптотичну поведінку радіальної функції [рівняння (29.16)], а потім запишемо загальну формулу для розв'язання цього рівняння за довільних  $r$ .

Поділимо обидві частини рівняння (29.16) на  $e^2/2a_B$  і перейдемо до безрозмірних змінних:  $k^2 = 2Ea_B/e^2$ ;  $\rho = r/a_B$ . Замість хвильової

функції підставимо

$$\langle r | E, l \rangle = \frac{R(\rho)}{\rho}. \quad (30.1)$$

У результаті для  $R(\rho)$  дістанемо таке диференціальне рівняння:

$$\left( -\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{2Z}{\rho} \right) R(\rho) = k^2 R(\rho). \quad (30.2)$$

Щоб знайти асимптотичні розв'язки при  $\rho \rightarrow \infty$ , другим і третім доданками в лівій частині рівняння (30.2) знехтуємо. Матимемо

$$R(\rho \rightarrow \infty) \sim e^{\pm ik\rho}. \quad (30.3)$$

Отже, в асимптотиці функція  $R$  поводить себе як гармонічна. Проте це не цілком удалий опис асимптотичної поведінки. Точніше шукати асимптотичну поведінку  $R$  у вигляді функції з додатковою фазою:

$$R(\rho \rightarrow \infty) \sim \exp\left(\int_0^\rho f(\rho') d\rho'\right) e^{\pm ik\rho}. \quad (30.4)$$

Підставивши вираз (30.4) у рівняння (30.2), дістанемо

$$f'(\rho) + f^2(\rho) \pm 2ikf(\rho) + \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{Z}{\rho} = 0.$$

В асимптотиці в цьому рівнянні залишимо два доданки

$$\pm 2ikf(\rho) - \frac{Z}{\rho} = 0,$$

звідки випливає, що  $f(\rho) = Z/2ik\rho$ . Для функції  $R(\rho)$  знайдемо

$$R(\rho \rightarrow \infty) \sim \exp\left(\pm \frac{iZ}{2k} \ln \frac{\rho}{c}\right) e^{\pm ik\rho}. \quad (30.5)$$

Таким чином, фаза розсіяного електрона набагато складніша. Наявність логарифмічного члена  $\pm \frac{Z}{2k} \ln \frac{\rho}{c}$  в експоненті характерна для розсіяння в кулонівському полі.

На завершення наведемо формальні розв'язки рівняння Шредінгера для руху електрона в полі ядра у випадку неперервного спектра. Знову розглянемо радіальну задачу. Кутовий рух можна описати так само, як



і в п. 29. Використавши асимптотичний розв'язок типу (30.3) і визначивши поведінку функції при  $\rho \rightarrow 0$  тими самими умовами (29.23), що були й у випадку дискретного спектра, врахувавши (30.1), шукатимемо  $R(\rho)$  у вигляді

$$R(\rho) = e^{\pm ik\rho} \rho^{l+1} \sum_{\nu=0}^{\infty} \beta_{\nu} \rho^{\nu}. \quad (30.6)$$

Підставимо (30.6) у рівняння (30.2). Щоб рівність виконувалася за довільних значень  $\rho$ , сума коефіцієнтів при кожному степені  $\rho$  має дорівнювати нулю. З цього знаходимо рекурентні співвідношення

$$\beta_{\nu+1} = \frac{2[i(\nu + l + 1)k - Z]}{(\nu + l + 2)(\nu + l + 1) - l(l + 1)} \beta_{\nu}. \quad (30.7)$$

При великих  $\nu$

$$\beta_{\nu+1} = \frac{2ik}{\nu} \beta_{\nu},$$

що доводить збіжність ряду у формулі (30.6). Рекурентні співвідношення можна перетворити до вигляду

$$\beta_{\nu+1} = \frac{2ik \left[ \nu + l + 1 - \frac{Z}{ik} \right]}{(\nu + 2l + 2)(\nu + 1)} \beta_{\nu},$$

що характеризує залежності між коефіцієнтами в гіпергеометричній функції  $F(l + 1 \pm \frac{Z}{ik}, 2l + 2, \pm 2ik\rho)$ . У результаті знаходимо радіальну частину хвильової функції для неперервного спектра енергії

$$\langle r | E, l \rangle = \rho^l F \left( l + 1 - \frac{Z}{ik}, 2l + 2, \pm 2ik\rho \right) e^{\pm ik\rho}. \quad (30.8)$$

Можна показати, що гіпергеометрична функція має асимптотичну форму типу  $\exp(i \ln \rho)$ . Повна хвильова функція електрона в полі ядра дорівнюватиме добутку функції (30.8) на сферичну функцію  $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$  та спінор  $|s\rangle$ .

## ГАРМОНІЧНИЙ ОСЦИЛЯТОР

*Гармонічним осцилятором називатимемо частинку, що коливається поблизу положення рівноваги під впливом сили  $F$ , яка пропор-*

ційна відхиленню частинки від положення рівноваги й напрямлена до положення рівноваги.

Для одновимірного гармонічного осцилятора  $F = -kx$ , де  $x$  — відхилення від положення рівноваги;  $k$  — константа квазіпружного зв'язку,  $k = m\omega^2$  ( $m$  — маса осцилятора,  $\omega$  — частота його коливань).

Пропонована далі задача лежить в основі теорії коливань молекул і кристалів, квантової теорії поля, теорії елементарних частинок.

Потенціальне поле пружної сили має енергію

$$V(x) = \frac{kx^2}{2} = \frac{m\omega^2 x^2}{2}.$$

Гамільтоніан задачі такий:

$$\hat{H}(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{kx^2}{2}. \quad (31.1)$$

Треба визначити власні функції і власні значення енергії. Є два методи розв'язання рівняння Шредінгера: стандартний для стаціонарних задач квантової механіки (розв'язання диференціального рівняння) та метод Шредінгера, який вдало підкреслює квантовий характер коливань гармонічного осцилятора, є простим і елегантним. Ідеї останнього поширилися в теорії багаточастинкових систем і квантовій теорії поля.

Розглянемо рівняння Шредінгера для одновимірного гармонічного осцилятора

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{kx^2}{2} \right] \langle x|E \rangle = E \langle x|E \rangle. \quad (31.2)$$

Зазначимо, що гамільтоніан інваріантний відносно перетворення інверсії  $H(x) = H(-x)$ . Звідси наслідок: хвильові функції мають визначену парність. Крива потенціальної енергії  $V(x) = \frac{kx^2}{2}$  утворює нескінченно глибоку симетричну потенціальну яму, отже, всі власні значення дискретні, а власні функції експонентно спадають при  $x \rightarrow \pm\infty$ . Власна функція основного стану — парна, не має нулів (крім асимптотичних). Інші функції мають вигляд осцилюючих кривих у межах потенціальної ями й експонентно спадають за межами потенціальної ями.

Перетворимо рівняння (31.2) до безрозмірної форми, поділивши обидві його частини на  $\hbar\omega$ . За одиницю довжини візьмемо величину  $l_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$  і введемо позначення:  $\xi = \frac{x}{l_0}$ ;  $\lambda = \frac{E}{\hbar\omega}$ . Тепер  $\xi$  — безрозмірна

величина, а  $\lambda$  назвемо квантовим числом енергії. Рівняння (31.2) набирає безрозмірної форми

$$\frac{1}{2} \left( -\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2 \right) \langle \xi | \lambda \rangle = \lambda \langle \xi | \lambda \rangle. \quad (31.3)$$

Виділимо в гамільтоніані добуток двох операторів

$$\frac{1}{2} \left( -\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2 \right) = \frac{1}{2} \left[ \left( -\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \left( \frac{d}{d\xi} + \xi \right) + 1 \right].$$

Один із них позначимо через  $a^+$ , а другий — через  $a$ :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left( -\frac{d}{d\xi} + \xi \right) = a^+; \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{d}{d\xi} + \xi \right) = a. \quad (31.4)$$

Тоді рівняння Шредінгера набирає компактної форми

$$a^+ a \langle \xi | \lambda \rangle = \left( \lambda - \frac{1}{2} \right) a^+ a \langle \xi | \lambda \rangle. \quad (31.5)$$

Цікаві властивості операторів  $a^+$  і  $a$ . З означень (31.4) видно, що вони взаємно спряжені; переставні співвідношення для них будуть такі:

$$a a^+ - a^+ a = 1; \quad a^+ a^+ - a^+ a^+ = 0; \quad a a - a a = 0. \quad (31.6)$$

Подіємо оператором  $a^+$  на обидві частини рівняння (31.5) і використаємо (31.6). Тоді ліворуч дістанемо

$$a^+ a^+ a \langle \xi | \lambda \rangle = a^+ (a a^+ - 1) \langle \xi | \lambda \rangle.$$

Перенесемо доданок  $a^+ \langle \xi | \lambda \rangle$  у праву частину рівняння. Матимемо

$$a^+ a a^+ \langle \xi | \lambda \rangle = \left( \lambda + 1 - \frac{1}{2} \right) a^+ \langle \xi | \lambda \rangle = \left( \lambda' - \frac{1}{2} \right) a^+ \langle \xi | \lambda \rangle,$$

де  $\lambda' = \lambda + 1$ .

Звідси видно, що

$$a^+ \langle \xi | \lambda \rangle = c \langle \xi | \lambda' \rangle = c \langle \xi | \lambda + 1 \rangle$$

є власною функцією гармонічного осцилятора для власного значення  $\lambda' = \lambda + 1$ . Але  $\lambda' = E' / \hbar \omega$ . Отже,  $\langle \xi | \lambda' \rangle \equiv \langle \xi | E' \rangle$ , де  $E' = (\lambda + 1) \hbar \omega = E + \hbar \omega$ . Виходить, що внаслідок дії оператора  $a^+$  стан осцилятора з

енергією  $E$  змінюється на більш збуджений з енергією  $E + \hbar\omega$ . Оператор  $a^+$  називають *оператором породження*.

Подіавши оператором  $a$  на обидві частини рівняння (31.5), дістанемо

$$aa^+a\langle\xi|\lambda\rangle = \left(\lambda - \frac{1}{2}\right)a\langle\xi|\lambda\rangle.$$

Переставивши в лівій частині рівняння  $a$  і  $a^+$  та скориставшись формулою (31.6), матимемо

$$a^+aa\langle\xi|\lambda\rangle = \left(\lambda - 1 - \frac{1}{2}\right)a\langle\xi|\lambda\rangle = \left(\lambda' - \frac{1}{2}\right)a\langle\xi|\lambda\rangle. \quad (31.7)$$

Порівнявши (31.7) зі стандартною формою рівняння (31.5), побачимо, що  $a\langle\xi|\lambda\rangle$  — також власна функція задачі для власного значення  $\lambda' = \lambda - 1$ :

$$a\langle\xi|\lambda\rangle = c'\langle\xi|\lambda'\rangle,$$

де  $\lambda' = \lambda - 1$ , або  $E' = E - \hbar\omega$ .

Отже, дія оператора  $a$  веде до стану з нижчою енергією.

Якщо стану  $\langle\xi|\lambda\rangle$  відповідає енергія  $E = \lambda\hbar\omega$ , то станомі  $a\langle\xi|\lambda\rangle = \langle\xi|\lambda'\rangle$  відповідає енергія  $E' = (\lambda - 1)\hbar\omega$ . Оператор  $a$  називають *оператором знищення*.

З викладеного видно, що основний стан  $\langle\xi|\lambda_0\rangle$  визначається співвідношенням

$$a\langle\xi|\lambda_0\rangle = 0, \quad (31.8)$$

бо, за означенням, не повинно бути станів з енергією, меншою від енергії основного стану  $\lambda_0\hbar\omega$ . Підставивши в (31.8) замість  $a$  його вираз, матимемо рівняння першого порядку

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{d}{d\xi} + \xi\right)\langle\xi|\lambda_0\rangle = 0. \quad (31.9)$$

Розв'язком його буде функція

$$\langle\xi|\lambda_0\rangle = Ce^{-\xi^2/2}, \quad (31.10)$$

де  $C$  — константа інтегрування, що визначається з умови нормування

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\langle\xi|\lambda_0\rangle|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} l_0 |\langle\xi|\lambda_0\rangle|^2 d\xi = l_0 \int_{-\infty}^{\infty} C^2 e^{-\xi^2} d\xi = 1,$$

звідки

$$C = \frac{1}{\sqrt{\pi^{1/2} l_0}} = \left( \frac{m\omega}{\pi \hbar} \right)^{1/4}. \quad (31.11)$$

Власне значення основного стану  $\lambda_0$  визначимо, підставивши хвильову функцію основного стану  $\langle \xi | \lambda_0 \rangle$  у рівняння Шредінгера:

$$a^+ a \langle \xi | \lambda_0 \rangle = \left( \lambda_0 - \frac{1}{2} \right) \langle \xi | \lambda_0 \rangle,$$

або

$$\left( -\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2 \right) e^{-\xi^2/2} = 2\lambda_0 e^{-\xi^2/2}.$$

Звідси випливає, що

$$2\lambda_0 = 1; \quad \lambda_0 = \frac{1}{2}; \quad E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega.$$

Отже, знайдено власну функцію й власне значення енергії основного стану гармонічного осцилятора

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega; \quad (31.12)$$

$$\langle \xi | E_0 \rangle = \left( \frac{m\omega}{\pi \hbar} \right)^{1/4} e^{-\xi^2/2}.$$

Всі інші функції і власні значення виникають у результаті дії операторів породження на функцію основного стану. Кожна дія оператора породження веде до збільшення значення енергії на  $\hbar \omega$ .

Отже, власні значення енергії гармонічного осцилятора становлять

$$E_n = \hbar \omega \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad (31.13)$$

де  $n = 0; 1; 2; 3; \dots$

Визначимо власні функції, які їм відповідають. За формулою (31.6)

$$a^+ \langle \xi | \lambda_0 \rangle = C \langle \xi | \lambda_0 + 1 \rangle,$$

де  $C$  — множник пропорційності. У явному вигляді це рівняння набирає такої форми:

$$C_1 \left( -\frac{d}{d\xi} + \xi \right) e^{-\xi^2/2} = \langle \xi | \lambda_0 + 1 \rangle = \langle \xi | \lambda_1 \rangle, \quad (31.14)$$

а для власної функції  $n$ -го стану —

$$C_n \underbrace{a^+ \dots a^+}_n \langle \xi | \lambda_0 \rangle = \langle \xi | \lambda_n \rangle,$$

або

$$\langle \xi | \lambda_n \rangle = C_n \left( -\frac{d}{d\xi} + \xi \right)^n e^{-\xi^2/2}. \quad (31.15)$$

Формули (31.14) і (31.15) дають змогу визначити власні функції першого та  $n$ -го станів. Їх можна звести до простішої форми, замінивши оператор  $-\frac{d}{d\xi} + \xi$  виразом  $e^{\xi^2/2} \left( -\frac{d}{d\xi} \right) e^{-\xi^2/2}$ . Тоді

$$\langle \xi | \lambda_n \rangle = C_n e^{\xi^2/2} \left( -\frac{d}{d\xi} \right)^n e^{-\xi^2}.$$

Введемо позначення

$$H_n = e^{\xi^2} \left( -\frac{d}{d\xi} \right)^n e^{-\xi^2}.$$

Тоді остаточно власна функція  $n$ -го стану набере форми

$$\langle \xi | \lambda_n \rangle = C_n e^{-\xi^2/2} H_n(\xi). \quad (31.16)$$

Функції  $H_n(\xi)$  відомі у функціональному аналізі як поліноми Остроградського—Ерміта. Це поліноми  $n$ -го степеня: парні при парному  $n$  і непарні при непарному  $n$ . Наведемо значення кількох перших поліномів  $H_n$ :

$$\begin{aligned} n = 0, & \quad H_0 = 1; & n = 1, & \quad H_1 = 2\xi; \\ n = 2, & \quad H_2 = 4\xi^2 - 2; & n = 3, & \quad H_3 = 8\xi^3 - 12\xi; \dots \end{aligned} \quad (31.17)$$

Як видно, поліноми чергуються за парністю. Коефіцієнт при найвищому степені дорівнює  $2^n$ .

З умови нормування визначимо сталу  $C_n$  у формулі (31.16):

$$\begin{aligned} l_0 \int_{-\infty}^{\infty} |\langle \xi | E_n \rangle|^2 d\xi &= |C_n|^2 l_0 \int_{-\infty}^{\infty} H_n e^{-\xi^2/2} e^{\xi^2/2} \left( -\frac{d}{d\xi} \right)^n e^{-\xi^2} d\xi = \\ &= C_n^2 l_0 \int_{-\infty}^{\infty} H_n \left( -\frac{d}{d\xi} \right)^n e^{-\xi^2} d\xi = 1. \end{aligned} \quad (31.18)$$

Проінтегрувавши  $n$  разів частинами, дістанемо

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\langle \xi | E_n \rangle|^2 d\xi = l_0 C_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} H_n d\xi = l_0 C_n^2 \sqrt{\pi} 2^n n! = 1,$$

звідки стала нормування

$$C_n = \frac{1}{\sqrt{l_0 \sqrt{\pi} 2^n n!}}. \quad (31.19)$$

Знайдено всі власні значення й власні функції гармонічного осцилятора:

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

$$\langle x | E_n \rangle = \frac{1}{\sqrt{l_0 \sqrt{\pi} 2^n n!}} H_n(\xi) e^{-\xi^2/2}. \quad (31.20)$$

Система власних функцій  $\langle x | E_n \rangle$  повна й ортонормована. В цьому легко переконатись, обчисливши інтеграл:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \langle E_m | \xi \rangle \langle \xi | E_n \rangle d\xi, \quad m < n$$

або

$$C_m C_n \int_{-\infty}^{\infty} H_m(\xi) \left( -\frac{d}{d\xi} \right)^n e^{-\xi^2} d\xi. \quad (31.21)$$

Проінтегрувавши  $n$  разів частинами, визначимо, що він дорівнює нулю.

Вирази для щільності ймовірності  $|\langle x | E_n \rangle|^2$  і відповідні графіки подано в табл. 7 і на рис. 16 (1 — при  $n = 0$ ; 2 —  $n = 1$ ; 3 —  $n = 2$ ).

Обчислимо щільність розподілу координат класичного осцилятора. Для цього проінтегруємо функцію мікроканонічного розподілу  $w(p, x) = C\delta(H(p, x) - E)$  за імпульсами. В результаті простих пере-

Таблиця 7

$n$	$ \langle x   E_n \rangle ^2$
0	$\frac{1}{l_0 \sqrt{\pi}} e^{-\xi^2}$
1	$\frac{1}{l_0 \sqrt{\pi}} 2\xi^2 e^{-\xi^2}$
2	$\frac{1}{l_0 \sqrt{\pi} 2^2 2!} (4\xi^3 - 2)^2 e^{-\xi^2}$
3	$\frac{1}{l_0 \sqrt{\pi} 2^3 3!} (8\xi^3 - 12\xi)^2 e^{-\xi^2}$

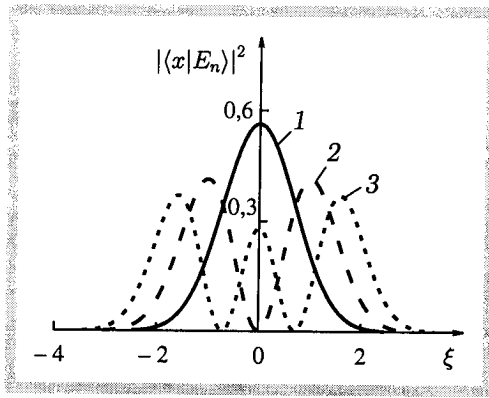


Рис. 16

творень дістанемо

$$\begin{aligned}
 w_n(x) &= C \int_{-\infty}^{\infty} \delta(H - E) dp = \frac{C}{H'(p, x)} \Big|_{p=\sqrt{2m(E - \frac{kx^2}{2})}} \times \\
 &\times \int_{-\infty}^{\infty} \delta\left(p - \sqrt{2m\left(E - \frac{kx^2}{2}\right)}\right) dp + \frac{C}{H'(p, x)} \Big|_{p=-\sqrt{2m\left(E - \frac{kx^2}{2}\right)}} \times \\
 &\times \int_{-\infty}^{\infty} \delta\left(p + \sqrt{2m\left(E - \frac{kx^2}{2}\right)}\right) dp = \frac{2Cm}{\sqrt{2m\left(E - \frac{kx^2}{2}\right)}},
 \end{aligned}$$



де  $C$  — стала нормування. Остаточно матимемо

$$w_n(x) = \frac{m}{\sqrt{2m \left( E_n - \frac{kx^2}{2} \right)}}. \quad (31.22)$$

Вираз (31.22) вказує на існування точок повороту  $x_n = \pm \sqrt{\frac{2E_n}{k}}$  або  $x_n = \pm \sqrt{2n+1}l_0$ . Порівнявши щільності розподілу для квантового та класичного випадків, переконаємося, що вони дещо відрізняються. Особливо це стосується основного стану  $n = 0$  і станів, які характеризуються малими значеннями квантового числа  $n$ . На рис. 17 зображено розподіл координат квантового (1) і класичного (2) гармонічних осциляторів для  $n = 60$ .

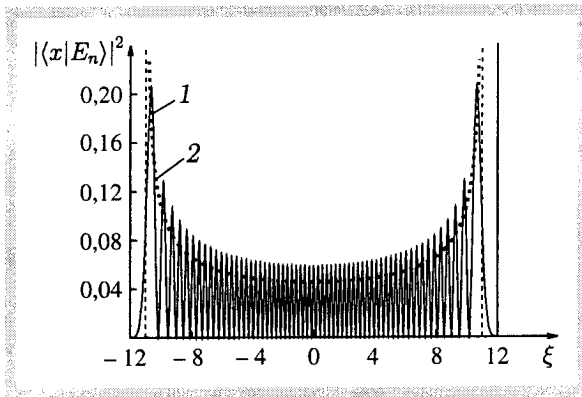


Рис. 17

Класичний розподіл визначено за формулою (31.22). З рис. 17 видно, що усереднений на просторовому інтервалі квантовий розподіл починає наближатися до класичної кривої.

Введені вище оператори  $a^+$  і  $a$  називають операторами породження й знищення відповідно. Обидва вони неермітові й взаємно спряжені. Їх добуток  $a^+a$  є ермітовим оператором, як це видно з формули (31.5).

Знайдемо матриці операторів  $a^+$ ,  $a$  та  $a^+a$  у власному зображенні. Найлегше це зробити для оператора  $a^+$ , бо гамільтоніан осцилятора становить  $\hat{H} = \hbar\omega \left( a^+a + \frac{1}{2} \right)$ . У власному зображенні гамільтоніан ви-

ражається через діагональну матрицю

$$\langle n|\hat{H}|n'\rangle = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) \delta_{nn'},$$

$$\langle n|\hat{H}|n\rangle = \hbar\omega \begin{pmatrix} 1/2 & \cdot & \cdot & 0 \\ \cdot & 3/2 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & 5/2 & \cdot \\ 0 & \cdot & \cdot & \ddots \end{pmatrix},$$

звідки видно, що матриця  $a^+a$  також діагональна:  $\langle n|a^+a|n'\rangle = n\delta_{nn'}$ , де  $n = 0; 1; 2; \dots$

Матриці операторів  $a^+$  і  $a$  недіагональні, оскільки  $a^+|\xi|E_n\rangle = C|\xi|E_{n+1}\rangle$  і  $a|\xi|E_n\rangle = C'|\xi|E_{n-1}\rangle$ . Очевидно, що єдиними ненульовими елементами матриць є  $\langle n+1|a^+|n\rangle$  і  $\langle n|a|n+1\rangle$ . Оскільки оператори взаємно спряжені, то елементи  $\langle n+1|a^+|n\rangle$  і  $\langle n|a|n+1\rangle$  дорівнюють одні одним. Покладемо  $\langle n+1|a^+|n\rangle = \eta_{n+1}$ . Добуток  $\langle n+1|a^+a|n+1\rangle \geq \eta_{n+1}^2 = n+1$ , звідки  $\eta_{n+1} = \sqrt{n+1}$ . Матриці  $a^+$  і  $a$  мають таку структуру:

$$\langle n|a^+|n'\rangle = \begin{pmatrix} 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ \sqrt{1} & 0 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \sqrt{2} & 0 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \sqrt{3} & 0 & \cdot \\ 0 & \cdot & \cdot & \ddots & \ddots \end{pmatrix};$$

$$\langle n|a|n'\rangle = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & \cdot & \cdot & 0 \\ \cdot & 0 & \sqrt{2} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & 0 & \sqrt{3} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & 0 & \ddots \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \ddots \end{pmatrix}.$$

Звідси легко знайти матрицю  $(\hat{x})$  оператора координати. Оскільки  $\langle n|x|n'\rangle = \frac{1}{2}(a + a^+)l_0$ , то матриця  $\langle n|x|n'\rangle$  матиме вигляд

$$\langle n|x|n'\rangle = \frac{1}{2}l_0 \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \dots & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \ddots & \cdot \end{pmatrix}.$$

Як видно, матриця ермітова. Аналогічно можна знайти й матрицю  $\hat{p}_x$ , а також матриці  $\hat{x}^2$ ,  $\hat{x}^3$ ,  $\hat{x}^4$ . Так, матриця  $(\hat{x}^2)$  має вигляд

$$\langle n|x^2|n'\rangle = \frac{1}{4}l_0^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & \sqrt{1 \cdot 2} & 0 & \dots \\ 0 & 3 & 0 & \sqrt{2 \cdot 3} & \dots \\ \sqrt{1 \cdot 2} & 0 & 5 & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{2 \cdot 3} & 0 & 7 & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \ddots \end{pmatrix},$$

а матриця  $(\hat{x}^3)$  —

$$\langle n|x^3|n'\rangle = \frac{1}{8}l_0^3 \begin{pmatrix} 0 & 3\sqrt{1} & 0 & \sqrt{1 \cdot 2 \cdot 3} & 0 & \dots \\ 3\sqrt{1} & 0 & (1+5)\sqrt{2} & 0 & \sqrt{2 \cdot 3 \cdot 4} & \dots \\ 0 & (1+5)\sqrt{2} & 0 & (2+7)\sqrt{3} & 0 & \dots \\ \sqrt{1 \cdot 2 \cdot 3} & 0 & (2+7)\sqrt{3} & 0 & (3+9)\sqrt{4} & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \ddots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \ddots \end{pmatrix}.$$

Матричні елементи операторів  $\hat{x}^n$ ,  $n = 2; 3; \dots$  важливі в разі дослідження ангармонічного осцилятора.

## КВАНТОВА Й КЛАСИЧНА МЕХАНІКА

Квантова механіка — це наука про динамічні властивості електронів, ядер, атомів, молекул, кристалів, твердих тіл і рідин. Властивості останніх достатньо задовільно описуються засобами класичної механіки і термодинаміки. І все ж як тверді тіла, так і рідини складаються з безлічі електронів і ядер, поведінка яких має квантову природу. Отже, в цілому квантово-механічний опис первинний, а класичний — похідний від нього.

Фізичні властивості тіл описуються величинами, які можна визначити в результаті розв'язання квантових рівнянь руху або хвильового рівняння. Після цього процедура квантової механіки передбачає ще операцію усереднювання. В цілому це складніше, ніж розв'язувати відповідні рівняння руху в класичній механіці.

У зв'язку з цим постають питання про вибір між квантовими та класичними способами опису фізичних явищ і про квазікласичне наближення квантової задачі. Цьому й присвячено главу.

## ЗВ'ЯЗОК РІВНЯННЯ ШРЕДІНГЕРА З РІВНЯННЯМИ КЛАСИЧНОЇ ДИНАМІКИ

Запишемо класичні гамільтонові рівняння для швидкості зміни координати й імпульсу частинки з часом:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_x}; \quad (32.1)$$

$$\frac{dp_x}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x}. \quad (32.2)$$

Знайдемо відповідний квантовий аналог цих рівнянь. У зображенні Гайзенберга еволюція в часі динамічної змінної, представлені оператором  $\hat{A}$ , задається рівнянням

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

Зокрема, похідна координати по часу

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{i\hbar} (x\hat{H} - \hat{H}x). \quad (32.3)$$

Якщо для розрахунку комутатора у виразі (32.3) використати оператор Гамільтона частинки, яка здійснює одновимірний рух у потенціальному полі, то  $dx/dt = \hat{p}_x/m$ . Перейшовши до середніх значень правої та лівої частин цього виразу, дістанемо квантовий аналог класичного рівняння (32.1)

$$\left\langle \frac{dx}{dt} \right\rangle = \frac{d\langle x \rangle}{dt} = \frac{\langle \hat{p}_x \rangle}{m}. \quad (32.4)$$

Положення класичної частинки ототожнюємо із середнім значенням  $\langle x \rangle$  координати  $x$ .

Для похідної  $d\hat{p}_x/dt$  матимемо рівняння

$$\frac{d\hat{p}_x}{dt} = \frac{1}{i\hbar} (\hat{p}_x\hat{H} - \hat{H}\hat{p}_x) = -\frac{\partial V(x)}{\partial x}. \quad (32.5)$$

Щоб записати квантовий аналог класичного рівняння (32.2), знайдемо середні значення правої та лівої частин рівняння (32.5). У результаті ліворуч буде вираз  $d\langle\hat{p}_x\rangle/dt$ . Права частина  $\langle\partial V(x)/\partial x\rangle$  не відповідає класичному співвідношенню  $\partial V(\langle x\rangle)/\partial\langle x\rangle$ , яке фігурує в правій частині рівняння (32.2). Замінімо аргумент  $x$  на  $\langle x\rangle + \xi$ , де  $\xi = x - \langle x\rangle$ , і розвинемо потенціальну енергію  $V(x)$  у ряд Тейлора біля точки  $\langle x\rangle$ :

$$V(x) = V(\langle x\rangle) + \frac{\partial V(\langle x\rangle)}{\partial\langle x\rangle}\xi + \frac{1}{2!}\frac{\partial^2 V(\langle x\rangle)}{\partial\langle x\rangle^2}\xi^2 + \dots$$

Підставивши це розвинення в рівняння (32.5) і взявши середнє значення від правої та лівої частин виразу, дістанемо

$$\left\langle\frac{d\hat{p}_x}{dt}\right\rangle = -\frac{\partial V(\langle x\rangle)}{\partial\langle x\rangle} - \frac{1}{2!}\frac{\partial^3 V(\langle x\rangle)}{\partial\langle x\rangle^3}\langle\xi^2\rangle - \dots \quad (32.6)$$

Аналогія з класичною формулою (32.2) матиме місце за умови, що

$$\frac{\partial V(\langle x\rangle)}{\partial\langle x\rangle} \gg \frac{1}{2}\frac{\partial^3 V(\langle x\rangle)}{\partial\langle x\rangle^3}\langle\xi^2\rangle.$$

Величина  $\langle\xi^2\rangle$  має зміст дисперсії  $D_x$  (див. п. 4). Тому нерівність можна переписати ще й у такій формі:

$$\frac{\partial V(\langle x\rangle)}{\partial\langle x\rangle} \gg \frac{1}{2}\frac{\partial^3 V(\langle x\rangle)}{\partial\langle x\rangle^3}D_x. \quad (32.7)$$

Нерівність (32.7) виконуватиметься, якщо потенціал є плавно змінною функцією координати  $x$ , а також, коли імпульс частинки великий. Такі умови, як видно з поданих вище розрахунків, забезпечують класичну поведінку частинки.

Рівняння (32.4) і (32.6) називають *рівняннями Еренфеста*.

Розглянемо зв'язок між класичними та квантовими рівняннями з де-що іншого погляду. Як уже зазначалося, плавна залежність потенціалу від координати (малі сили взаємодії) і велика швидкість є ознаками поведінки, найближчої до класичної. Водночас це умови, близькі до стану вільної частинки. Відомо, що хвильова функція вільної частинки має форму хвилі де Бройля

$$\psi(\mathbf{r}, t) = Ce^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r} - Et)}.$$

Вираз показника експоненти в круглих дужках має розмірність дії. Узагальнимо хвильову функцію де Бройля, записавши її у вигляді

$$\varphi(\mathbf{r}, t) = Ce^{\frac{i}{\hbar}S(\mathbf{r}, t)}, \quad (32.8)$$

де  $S(\mathbf{r}, t)$  — шукана функція, яка має розмірність дії. Знайдемо рівняння для цієї функції. Підставимо вираз (32.8) у рівняння Шредингера для частинки, що рухається в потенціальному полі  $V(\mathbf{r}, t)$ . У результаті дістанемо

$$\frac{\partial S(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{1}{2m} (\nabla S(\mathbf{r}, t))^2 + V(\mathbf{r}, t) - \frac{i\hbar}{2m} \nabla^2 S(\mathbf{r}, t). \quad (32.9)$$

Перейдемо в рівнянні (32.9) до класичної межі, що відповідає формальній границі  $\hbar \rightarrow 0$ . Останній доданок у правій частині зникає, й рівняння перетворюється на класичне рівняння Гамільтона—Якобі, якщо функції  $S(\mathbf{r}, t)$  надати змісту класичної функції дії.

Якщо розглядати стаціонарний рух у потенціальному полі  $V(\mathbf{r}, t) \equiv V(\mathbf{r})$ , то часову залежність функції дії можна виділити явно:

$$S(\mathbf{r}, t) = S(\mathbf{r}) - Et,$$

де  $E$  — стаціонарне значення енергії частинки.

Тепер рівняння (32.9) запишемо в такому вигляді:

$$E = \frac{1}{2m} (\nabla S(\mathbf{r}))^2 + V(\mathbf{r}) - \frac{i\hbar}{2m} \nabla^2 S(\mathbf{r}). \quad (32.10)$$

Якщо останній доданок у правій частині малий, то квантові рівняння (32.9) і (32.10) близькі до класичних рівнянь. Це буде тоді, коли виконуватиметься нерівність

$$(\nabla S(\mathbf{r}))^2 \gg \hbar |\nabla^2 S(\mathbf{r})|. \quad (32.11)$$

Перепишемо її в іншій формі, врахувавши, що класичний імпульс частинки

$$\mathbf{p} = \nabla S(\mathbf{r}). \quad (32.12)$$

Тоді

$$p^2 \gg \hbar |\nabla p|. \quad (32.13)$$

Для одновимірного руху, взявши до уваги зв'язок між імпульсом частинки та довжиною хвилі де Бройля, останню нерівність перепишемо так:

$$\frac{1}{2\pi} \left| \frac{d\lambda}{dx} \right| \ll 1 \quad (32.14)$$

або

$$2\pi\lambda \gg \lambda \left| \frac{d\lambda}{dx} \right|. \quad (32.15)$$

Звідси випливає, що довжина хвилі де Бройля має бути плавно змінною функцією координати. З нерівності (32.15) видно, що зміна довжини хвилі вздовж відрізка  $\lambda/2\pi$  має бути набагато меншою від  $\lambda$  — довжини хвилі де Бройля.

Наведені нерівності можна пов'язати з властивостями потенціального поля, в якому рухається частинка. Для цього слід згадати класичне співвідношення між імпульсом частинки та потенціальною енергією:

$$p = \sqrt{2m(E - V(x))}.$$

Тоді нерівність (32.13) можна записати так:

$$\frac{m\hbar}{p^3} \left| \frac{dV(x)}{dx} \right| \ll 1. \quad (32.16)$$

Отже, рух буде близьким до класичного, якщо частинка має великі імпульси, а градієнти потенціальної енергії малі. З нерівності (32.16) випливає, що *критерії квазікласичності порушуються в точках повороту, де імпульс частинки дорівнює нулю.*

### 33

## КВАЗІКЛАСИЧНЕ НАБЛИЖЕННЯ

Розглянемо стаціонарний одновимірний рух частинки в потенціальному полі  $V(x)$ . Нехай потенціальне поле та імпульс частинки такі, що виконується нерівність (32.16). Для цього випадку розроблено спеціальний метод наближеного розв'язання рівняння Шредінгера, який називається *методом Вентцеля—Крамерса—Бриллюена (ВКБ)*, або *квазікласичним наближенням*. У п. 32 показано, що формальна границя  $\hbar \rightarrow 0$  відповідає переходу до класичного рівняння динаміки частинки. Суть методу ВКБ, власне, й полягає в тому, щоб наближено подати розв'язки рівняння Шредінгера у вигляді степеневих рядів за сталою Планка.

Основна вихідна ідея квазікласичного наближення полягає в записі хвильової функції частинки у вигляді

$$\varphi(x) = e^{\frac{i}{\hbar}S(x)}, \quad (33.1)$$



а функції  $S(x)$  — як формального ряду за степенями сталої Планка

$$S(x) = S_0(x) + \frac{\hbar}{i} S_1(x) + \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 S_2(x) + \dots, \quad (33.2)$$

де  $S_i(x)$  — невідомі функції, які можуть бути й комплексними.

Підставивши функцію (33.1) у рівняння Шредінгера, дістанемо рівняння для функції  $S(x)$  у потенціальному полі  $V(x)$ :

$$\frac{1}{2m} \left(\frac{dS(x)}{dx}\right)^2 - \frac{i\hbar}{2m} \frac{d^2S(x)}{dx^2} = E - V(x). \quad (33.3)$$

Розглянемо ланцюжок рівнянь для коефіцієнтів  $S_i(x)$ , що утворюються після підстановки (33.2) в рівняння (33.3) і прирівнювання до нуля доданків з однаковими степенями сталої Планка:

$$\begin{aligned} E - \frac{1}{2m} \left(\frac{dS_0(x)}{dx}\right)^2 &= V(x); \\ \frac{dS_0(x)}{dx} \frac{dS_1(x)}{dx} + \frac{1}{2} \frac{d^2S_0(x)}{dx^2} &= 0; \\ \dots\dots\dots \end{aligned} \quad (33.4)$$

Рівняння розв'яжемо послідовно. З першого рівняння знаходимо

$$S_0(x) = \pm \int_a^x \sqrt{2m(E - V(x))} dx. \quad (33.5)$$

Тут нижня межа інтегрування задається початковою умовою. Зокрема, значення  $x = a$  можна покласти таким, що збігається з точкою повороту:  $V(a) = E$ .

Наступне наближення  $S_1(x)$  знаходимо з другого рівняння ланцюжка (33.4), підставивши замість  $S_0(x)$  вираз (33.5):

$$S_1(x) = -\frac{1}{2} \ln p(x), \quad (33.6)$$

де

$$p(x) = \frac{dS_0(x)}{dx} = \sqrt{2m(E - V(x))} \quad (33.7)$$

— класичний імпульс частинки.

Обмежимося цими двома наближеннями для функції  $S(x)$ . Тоді хвильова функція частинки матиме вигляд

$$\psi(x) = \frac{C_1}{\sqrt{p(x)}} e^{\frac{i}{\hbar} \int_a^x p(x) dx} + \frac{C_2}{\sqrt{p(x)}} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_a^x p(x) dx} \quad (33.8)$$

Отже, знайдено розв'язки в першому квазікласичному наближенні рівняння Шредингера з двома невизначеними константами. Розв'язок має бути справедливим у всій області змінних  $x$ , а функція — всюди неперервною і неперервно диференційовною. За таких умов і вибирають обидві константи.

З рис. 18, на якому зображено графік потенціальної та повної енергії, видно, що простір, в якому розглядається рух частинки, поділений на три області. В області 2 величина  $(E - V(x))$  дійсна й додатна, а

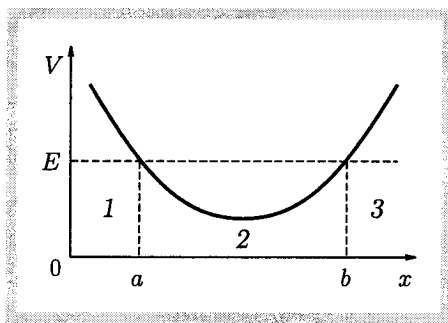


Рис. 18

хвильову функцію (33.8) можна записати у вигляді стоячої хвилі:

$$\psi_2(x) = \frac{C}{\sqrt{p(x)}} \sin \left( \frac{1}{\hbar} \int_a^x p(x) dx + \delta \right), \quad a < x < b, \quad (33.9)$$

де  $C$  і  $\delta$  — нові константи, пов'язані зі сталими  $C_1$  і  $C_2$  із виразу (33.8) простими співвідношеннями

$$C_1 = \frac{C}{2i} e^{i\delta}; \quad C_2 = -\frac{C}{2i} e^{-i\delta}.$$

В областях 1 і 3 (рис. 18)  $(E - V(x)) < 0$ , величина  $p(x)$  у (33.7) стає уявною й утрачає зміст класичного імпульсу частинки. Введемо нове

позначення  $\kappa(x) = \sqrt{2m(V(x) - E)}$ . Тоді в області 1 хвильова функція матиме вигляд

$$\psi_1(x) = \frac{A}{\sqrt{\kappa(x)}} e^{-\frac{1}{\hbar} \int_x^a \kappa(x) dx} + \frac{A_1}{\sqrt{\kappa(x)}} e^{\frac{1}{\hbar} \int_x^a \kappa(x) dx}, \quad x < a. \quad (33.10)$$

Аналогічно в області 3

$$\psi_3(x) = \frac{B}{\sqrt{\kappa(x)}} e^{-\frac{1}{\hbar} \int_b^x \kappa(x) dx} + \frac{B_1}{\sqrt{\kappa(x)}} e^{\frac{1}{\hbar} \int_b^x \kappa(x) dx}, \quad x > b. \quad (33.11)$$

Функції (33.10) і (33.11) мають зростаючу та спадну експоненти. Інтеграл від квадрата модуля повної функції по всьому простору має дорівнювати одиниці. Ця умова вимагає, щоб функції (33.10) і (33.11) прямували до нуля на нескінченності, тобто необхідно, щоб  $A_1 = 0$  і  $B_1 = 0$ .

Квазікласичні розв'язки праворуч і ліворуч від будь-якої з точок повороту мають неперервно переходити один в один. Наприклад, у точці  $x = a$  функція (33.9) має переходити у функцію (33.10). Якби ці функції були аналітичними, то задача побудови зшитої хвильової функції була б досить легкою. Просто треба було б використати вже відомий метод: прирівняти в точках повороту функції та їх перші похідні. Взагалі у виразах (33.9)—(33.11) маємо п'ять невизначених констант, серед яких чотири ( $A, B, C, \delta$ ) входять в означення квазікласичних функцій, а п'ятою є фіксована енергія  $E$ . Умови зшивання функцій у точках  $x = a$  і  $x = b$  та умова нормування дають нам саме п'ять рівнянь. Проте не можна прирівнювати хвильові функції та їх похідні в точках  $x = a$  і  $x = b$ , оскільки вони не є аналітичними. Більше того, наведені розв'язки взагалі не справедливі в точках повороту. Дійсно, квазікласичне наближення справедливе при  $p^3 \gg m\hbar \left| \frac{\partial V}{\partial x} \right|$ . А саме в точках повороту  $E = V(x)$ , а імпульс  $p = 0$ . В околі цих точок треба знайти точні розв'язки рівняння Шредінгера й зшивати функції за їх допомогою. Саме в цьому полягає особливість методу ВКБ.

Розглянемо рівняння Шредінгера біля точок  $x = a$  і  $x = b$ . В околі цих точок розкладемо потенціальну енергію. Так, біля точки  $x = a$  матимемо

$$V(x) = V(a) + \left( \frac{\partial V}{\partial x} \right)_{x=a} (x - a) + \dots \quad (33.12)$$

Рівняння Шредінгера поблизу точки  $x = a$ ,  $V(a) = E$  з точністю до лінійних доданків у розкладі (33.12) набере форми

$$\left( \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + F(x - a) \right) \varphi(x - a) = 0, \quad (33.13)$$

де  $F = -\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{x=a}$  має зміст сили, що діє на частинку в точці повороту  $x = a$ . Якщо ввести нові змінні

$$\xi = \left(\frac{2mF}{\hbar^2}\right)^{1/3} (x - a),$$

то рівняння (33.13) набере вигляду

$$\left(\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi\right) \varphi(\xi) = 0. \quad (33.14)$$

Такі диференціальні рівняння розв'язуються у спеціальних функціях. Зокрема, розв'язок виражається функцією

$$\varphi(\xi) = C\Phi(-\xi), \quad (33.15)$$

де  $C$  — деяка стала величина, а  $\Phi(\xi)$  — функція Ейрі, яка задається інтегралом

$$\Phi(\xi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \cos\left(\frac{z^3}{3} - z\xi\right) dz. \quad (33.16)$$

Важливими є асимптотичні вирази функцій Ейрі. Зокрема, необхідно мати асимптотику  $\Phi(\xi)$  при великих абсолютних значеннях змінної  $\xi$ . Справді, скориставшись розкладом (33.12), знайдемо\*, що  $|x - a| \gg \gg \frac{\hbar}{p(x)}$ . Запишемо асимптотичні вирази для функції Ейрі:

$$\Phi(\xi) = \begin{cases} \frac{1}{2|\xi|^{1/4}} \exp\left(-\frac{2}{3}|\xi|^{3/2}\right), & \xi \ll -1; \\ \frac{1}{|\xi|^{1/4}} \sin\left(\frac{2}{3}|\xi|^{3/2} + \frac{\pi}{4}\right), & \xi \gg 1. \end{cases} \quad (33.17)$$

Зауважимо, що праворуч від точки повороту  $x = a$

$$\frac{1}{\hbar} \int_a^x p(x) dx = \int_a^x \sqrt{\frac{2mF}{\hbar^2} (x - a)} dx = \frac{2}{3} |\xi|^{3/2}; \quad (33.18)$$

\* Поблизу точки повороту  $|V(x) - V(a)| = |V(x) - E| = \frac{[P(x)]^2}{2m}$ , отже,  $\left|\frac{dV}{dx}\right|_{x=a} = \frac{p^2}{2m|x - a|}$ .

аналогічно ліворуч

$$\frac{1}{\hbar} \int_x^a \kappa(x) dx = \frac{2}{3} |\xi|^{3/2}. \quad (33.19)$$

Тепер можна записати асимптотику хвильової функції (33.15) праворуч і ліворуч від точки повороту, використавши рівняння (33.18) і (33.19):

$$\Phi(\xi) = \begin{cases} \frac{C'}{\sqrt{p(x)}} \sin \left( \frac{1}{\hbar} \int_a^x p(x) dx + \frac{\pi}{4} \right), & x > a; \\ \frac{C'}{2\sqrt{\kappa(x)}} \exp \left( -\frac{1}{\hbar} \int_x^a \kappa(x) dx \right), & x < a. \end{cases} \quad (33.20)$$

Аналогічно визначаємо асимптотику хвильової функції  $\Phi(\xi)$  біля точки повороту  $x = b$ .

Тепер легко зшити хвильові функції. Хвильова функція (33.9) має збігатися з асимптотикою (33.20) для  $x > a$ . Звідси знаходимо, що  $C' = C$ ;  $\delta = \pi/4$ . Відповідно асимптотика (33.20) для  $x < a$  має збігатися з функцією (33.10). Звідси випливає, що  $A = C/2$ .

Отже, остаточно квазікласична хвильова функція

$$\psi(x) = \begin{cases} \frac{C}{\sqrt{p(x)}} \sin \left( \frac{1}{\hbar} \int_a^x p(x) dx + \frac{\pi}{4} \right), & x > a; \\ \frac{C}{2\sqrt{\kappa(x)}} \exp \left( -\frac{1}{\hbar} \int_x^a \kappa(x) dx \right), & x < a \end{cases} \quad (33.21)$$

є неперервною в точці повороту  $x = a$ . Невизначену константу  $C$  можна знайти з умови нормування. Відразу можна записати вираз і для хвильової функції поблизу точки повороту  $x = b$ , якщо в (33.21) формально замінити межі інтегрування  $a$  на  $b$ , а  $x$  на  $-x$ .

## КВАНТУВАННЯ БОРА—ЗОММЕРФЕЛЬДА

Розглянемо рух частинки в потенціальному полі  $V(x)$  з енергією  $E$  за наявності двох точок повороту, як це зображено на рис. 18. Покажемо, що на основі квазікласичного наближення можна встановити правила квантування Бора—Зоммерфельда, про які йшлося у вступі.

З п. 33 маємо вирази для квазікласичних хвильових функцій у кожній області. В областях 1 і 3, де потенціальна енергія  $V(x) > E$ , хвильова функція експонентно згасає з проникненням углиб бар'єрів. Випишемо ці функції, виходячи з (33.21):

$$\psi_1(x) = \frac{C}{2\sqrt{\kappa(x)}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_x^a \kappa(x) dx\right), \quad x < a;$$

$$\psi_3(x) = \frac{D}{2\sqrt{\kappa(x)}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_b^x \kappa(x) dx\right), \quad x > b.$$
(34.1)

Кожна з функцій (34.1) пов'язана з функцією всередині потенціальної ями. Це такі функції:

$$\psi_2(x) = \frac{C}{\sqrt{p(x)}} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_a^x p(x) dx + \frac{\pi}{4}\right);$$
(34.2)

$$\psi_2(x) = \frac{D}{\sqrt{p(x)}} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^b p(x) dx + \frac{\pi}{4}\right).$$
(34.3)

Перша функція утворюється в разі зшивання функцій у точці повороту  $x = a$ , а друга — в точці  $x = b$ . Зрозуміло, що (34.2) і (34.3) мають збігатись, оскільки хвильова функція в області 2 має бути однозначною. Простим перетворенням функцію (34.3) можна звести до вигляду

$$\psi_2(x) = -\frac{D}{\sqrt{p(x)}} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_a^x p(x) dx + \frac{\pi}{4} + \frac{1}{\hbar} \int_b^a p(x) dx - \frac{\pi}{2}\right).$$

Звідси видно, що ця функція збігатиметься з (34.2), якщо константа  $C = (-1)^{1+n} D$ , а зсув фаз  $\frac{1}{\hbar} \int_b^a p(x) dx - \frac{\pi}{2} = \pi n$ , де  $n = 0; 1; 2; \dots$  Останню

умову можна переписати у формі

$$J = \oint p(x)dx + 2\pi\hbar\left(n + \frac{1}{2}\right). \quad (34.4)$$

Тут

$$J = \oint p(x)dx = 2 \int_b^a p(x)dx \quad (34.5)$$

означає інтеграл по повному періоду класичного руху частинки між точками повороту. Величина  $J$  є одним із класичних інваріантів Пуанкаре; її називають *дією*.

Вираз (34.4) встановлює правило квантування енергії частинки; воно відоме як правило квантування Бора—Зоммерфельда з половинним квантовим числом.

Із виразів (34.2) і (34.3) та правила квантування (34.4) легко зробити висновок про характер поведінки хвильової функції в області між точками повороту. Від точки  $x = a$  до точки  $x = b$  фаза хвильової функції змінюється від  $\frac{\pi}{4}$  до  $(n + \frac{1}{4})\pi$ . Це означає, що хвильова функція  $n$  разів перетворюється на нуль на інтервалі  $a \leq x \leq b$ . Отже, номер квантового числа збігається з кількістю вузлів хвильової функції на цьому інтервалі.

Зі зростанням квантового числа  $n$  вузли хвильової функції на інтервалі  $a \leq x \leq b$  розміщуються дедалі щільніше. Відомо, що відстань між двома сусідніми вузлами хвильової функції пропорційна довжині хвилі де Бройля, а остання  $\lambda \sim 1/p$ . Отже, як впливає з умови (34.4), зростання квантового числа  $n$  рівнозначне переходу до великих імпульсів частинки. Умова застосовності квазікласичного наближення й вимагає, щоб імпульси частинки були великими. Звідси можна зробити висновок, що квазікласичне наближення справедливе при великих квантових числах збуджених станів.

## ФУНКЦІОНАЛЬНЕ ФОРМУЛЮВАННЯ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ

Методи функціонального інтегрування останнім часом широко застосовуються у квантовій теорії. Початки цього методу були закладені працями американського фізика Р. Фейнмана, в яких дано нове формулювання квантової механіки, що принципово відрізняється від формулювання

Шредінгера—Гайзенберга—Дірака. Наведені викладки, крім пізнавальної цінності, будуть яскравою ілюстрацією сміливості й оригінальності наукової думки одного з видатних представників сучасної теоретичної фізики Р. Фейнмана.



## ФУНКЦІОНАЛЬНЕ ЗОБРАЖЕННЯ АМПЛІТУДИ ПЕРЕХОДУ

Розглянемо найпростішу задачу — одновимірний рух частинки в деякому потенціальному полі  $V(q)$ . Нехай  $|\psi(t)\rangle$  — вектори стану такої квантової задачі, які утворюють абстрактний гільбертів простір  $\mathcal{H}$ . Еволюція в часі вектора стану  $|\psi(t)\rangle$  задається рівнянням руху Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = \hat{H} |\psi(t)\rangle, \quad (35.1)$$

де  $\hat{H}$  — оператор Гамільтона системи, визначений у просторі  $\mathcal{H}$ .

Розглянемо стаціонарний випадок, при якому оператор  $\hat{H}$  не залежить явно від часу. Тоді операторне еволюційне рівняння (35.1) допускає простий розв'язок

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t-t_0)} |\psi(t_0)\rangle, \quad (35.2)$$

де  $t_0$  — деякий початковий момент часу;  $|\psi(t_0)\rangle$  — вектор стану системи при  $t = t_0$ . Часова залежність вектора стану задається оператором еволюції  $\hat{S}(t, t_0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t - t_0)\right)$ , який є унітарним і залежить від різниці часу.

Хвильова функція частинки  $\psi(q_0, t_0)$  у момент часу  $t_0$  пов'язана з хвильовою функцією в довільний пізніший момент часу  $t > t_0$  через амплітуду переходу (або функцію поширення) в такий спосіб:

$$\psi(q, t) = \int_{-\infty}^{\infty} K(qt|q_0t_0) \psi(q_0, t_0) dq_0. \quad (35.3)$$

Функція поширення, яку ще часто називають *пропагатором*, є матричним елементом оператора еволюції

$$K(qt|q_0t_0) = \langle q | e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t-t_0)} | q_0 \rangle. \quad (35.4)$$

Тут  $|q\rangle$  — власні вектори оператора координати  $\hat{q}$ , які задовольняють умови ортонормованості й повноти

$$\langle q|q'\rangle = \delta(q - q'); \quad \int_{-\infty}^{\infty} |q\rangle \langle q| dq = 1. \quad (35.5)$$

Спектр оператора координати неперервний. Інтегрують в умові повноти по всьому інтервалу зміни спектра оператора координати — спостережуваних положеннях частинки. Тут вважаємо, що рух у полі  $V(q)$  просторово необмежений, тобто  $R \ni q$ .

Використавши умови (35.5), для проєкцій вектора стану  $|\psi(t)\rangle$  запишемо рівняння

$$\langle q|\psi(t)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \langle q|e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}|q_0\rangle\langle q_0|\psi(t)\rangle dq_0. \quad (35.6)$$

Через уведені вище позначення це рівняння рівнозначне означенню функції поширення (35.3).

Введемо вектор стану, який залежить від часу:

$$|qt\rangle = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}|q\rangle, \quad \langle qt| = \langle q|e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}. \quad (35.7)$$

Тоді пропагатор можна записати як скалярний добуток векторів стану (35.7):

$$K(qt|q_0t_0) = \langle qt|q_0t_0\rangle,$$

а рівняння (35.3) — відповідно у вигляді

$$\langle qt|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \langle qt|q_0t_0\rangle\langle q_0t_0|\psi\rangle dq_0. \quad (35.8)$$

Виходячи з властивостей (35.5) векторів стану  $|q\rangle$ , зазначимо, що пропагатор задовольняє умову

$$\lim_{(t'-t_0)\rightarrow+0} \langle q't'|q_0t_0\rangle = \delta(q' - q_0). \quad (35.9)$$

Зміст пропагатора легко з'ясувати на основі таких міркувань. Припустимо, що в початковий момент часу  $t_0$  частинка локалізована в точці  $q_0$ . Тоді хвильова функція початкового стану  $\psi(q, t_0) = \delta(q - q_0)$ . З виразу (35.3) дістаємо, що в довільний інший момент часу  $t$  хвильова функція частинки збігатиметься з пропагатором:

$$\psi(q, t) = K(qt|q_0t_0).$$

Відповідно до статистичного змісту хвильової функції щільність розподілу ймовірності положення частинки

$$\rho(qt; q_0t_0) = |\psi(q, t)|^2 = |K(qt|q_0t_0)|^2. \quad (35.10)$$

Отже, пропагатор  $K(qt|q_0t_0)$  можна трактувати як амплітуду ймовірності переходу частинки з точки  $q_0$ , де вона перебувала в момент часу  $t_0$ , у точку  $q$  у момент часу  $t$ .

Варто докладніше зупинитися на порівнянні виразу (35.3) із відповідним виразом

$$\rho(q, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(qt|q_0t_0)\rho(q_0, t_0)dq_0,$$

який задає еволюцію ймовірності положення броунівської частинки. Тут  $\rho(q, t)$  — імовірність перебування броунівської частинки в момент часу  $t$  у точці  $q$ . Ця відмінність має принциповий характер. У разі броунівської частинки еволюційне рівняння записують безпосередньо для ймовірностей і воно є відображенням марковського характеру еволюцій. Для квантової частинки еволюційне рівняння (35.3) записують для хвильової функції, яка безпосередньо не має змісту ймовірності. *Процес динаміки квантової частинки має суттєво немарковський характер.* Однак алгебраїчна структура співвідношення (35.3) подібна до марковської. У зв'язку з цим випадковий процес руху квантової частинки доречно назвати *квазімарковським*.

Якщо інтервал часу  $[t_0, t]$  розбити на підінтервали точками  $t_0 < t_1 < t_2 < \dots < t_n < t$ , то вираз (35.3) набере вигляду

$$\begin{aligned} \psi(q, t) = & \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} K(qt|q_n t_n) K(q_n t_n | q_{n-1} t_{n-1}) \times \dots \\ & \times K(q_1 t_1 | q_0 t_0) \psi(q_0, t_0) dq_1 \dots dq_n. \end{aligned}$$

Відповідно для пропагаторів дістанемо ланцюг

$$\begin{aligned} K(qt|q_0t_0) = & \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} K(qt|q_n t_n) K(q_n t_n | q_{n-1} t_{n-1}) \times \dots \\ & \times K(q_2 t_2 | q_1 t_1) K(q_1 t_1 | q_0 t_0) dq_1 \dots dq_n, \end{aligned} \quad (35.11)$$

який назвемо *квазімарковським ланцюгом* для амплітуд ймовірностей переходу частинки. За своїм фізичним змістом останній вираз означає, що перехід системи з початкового стану в кінцевий можна розглядати як послідовний перехід у проміжні точки  $q_1, \dots, q_n$  у моменти часу  $t_1, \dots, t_n$ . Множину «траєкторій» переходу квантової частинки з точки  $A$  в точку  $B$  схематично зображено на рис. 19. Слід застерегти, що

показана на рисунку кусково-неперервна лінія не має, строго кажучи, змісту траєкторії і тому цей термін тут є певною мірою умовним. Те, що це не є траєкторією руху частинки в класичному розумінні, можна аргументувати. По-перше, інтервал  $[t_0, t]$  можна розбивати на дедалі менші інтервали  $\varepsilon_j = t_{j+1} - t_j$  і переходити до границі  $\varepsilon_j \rightarrow 0$ . У цьому

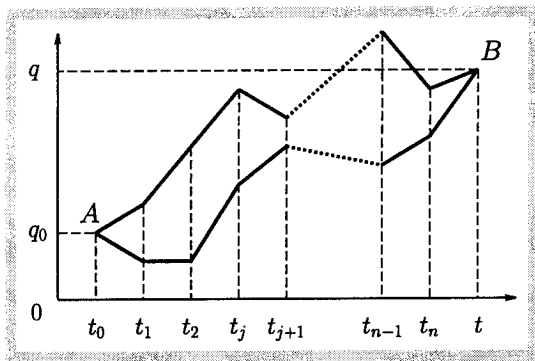


Рис. 19

разі лінія, що сполучає початкову й кінцеву точки траєкторії, не має похідної в жодній точці.

Функціональне формулювання квантової теорії ґрунтується на зображенні пропагатора через функціональний інтеграл. Розглянемо два послідовних моменти часу  $t_j$  і  $t_{j+1}$ . Функція поширення на цьому інтервалі

$$K(q_{j+1}t_{j+1}|q_jt_j) \equiv \langle q_{j+1}t_{j+1}|q_jt_j \rangle = \langle q_{j+1}| \exp \frac{i}{\hbar} \hat{H}(t_{j+1} - t_j) |q_j \rangle \sim \exp \frac{i}{\hbar} S[q(\cdot); t_j, t_{j+1}]. \quad (35.12)$$

Останній вираз у записаному вище ланцюзі рівностей, який виражає зв'язок пропагатора  $K(q_{j+1}t_{j+1}|q_jt_j)$  із класичною дією частинки

$$S[q(\cdot); t_j, t_{j+1}] = \int_{t_j}^{t_{j+1}} L(q, \dot{q}, t) dt, \quad (35.13)$$

є фактично постулатом фейнманового формулювання квантової механіки. Символ « $\sim$ » у виразі (35.12) означає певну формальну еквівалентність правої та лівої частин. Таку еквівалентність можна замінити

знаком рівності на підставі додаткових аргументів. Оскільки  $\varepsilon = t_{j+1} - t_j$ , за припущенням, величина мала, то дію (35.13) можна апроксимувати виразом

$$S[q(\cdot); t_j, t_{j+1}] = \frac{m(q_{j+1} - q_j)^2}{2\varepsilon} - V(q_j)\varepsilon.$$

Тоді для функції поширення можна припустити, що виконується рівність

$$K(q_{j+1}t_{j+1}|q_j t_j) = A \exp \frac{i}{\hbar} \left\{ \frac{m(q_{j+1} - q_j)^2}{2\varepsilon} - V(q_j)\varepsilon \right\}, \quad (35.14)$$

де величину  $A$  слід узяти такою, аби виконувалась умова

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} K(q_{j+1}t_j + \varepsilon|q_j t_j) = \delta(q_{j+1} - q_j).$$

З урахуванням цього факту пропагатор між дуже близькими моментами часу  $t_j$  і  $t_{j+1}$  остаточно можна записати у формі

$$K(q_{j+1}t_{j+1}|q_j t_j) = \left( \frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon} \right)^{1/2} \exp \frac{i}{\hbar} \left\{ \frac{m(q_{j+1} - q_j)^2}{2\varepsilon} - V(q_j)\varepsilon \right\}. \quad (35.15)$$

Тепер, використавши квазімарковський ланцюг для пропагаторів, спробуємо записати вираз для пропагатора між віддаленими моментами часу  $t_0$  і  $t$  ( $t > t_0$ ). Розглянемо послідовність точок  $t_1, \dots, t_n$  часового інтервалу  $[t_0, t]$ . Можна припустити, що ці точки еквідистантні, тобто  $\varepsilon = t_{j+1} - t_j$  однаковий для всіх  $j = 0, \dots, n$ . Тут ми перепозначимо для зручності, що  $t \equiv t_{n+1}$ . Підставивши вираз для пропагаторів (35.15) у ланцюг (35.11) і перейшовши до границі  $n \rightarrow \infty, \varepsilon \rightarrow 0$ , так що  $\varepsilon(n+1) = t - t_0$ , дістаємо

$$\begin{aligned} K(qt|q_0 t_0) &= \lim_{\substack{n \rightarrow \infty \\ \varepsilon \rightarrow 0 \\ \varepsilon(n+1) = t - t_0}} \left( \frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon} \right)^{\frac{n+1}{2}} \times \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \sum_{0 \leq j \leq n} \left[ \frac{m}{2} \frac{(q_{j+1} - q_j)^2}{\varepsilon} - V(q_j)\varepsilon \right] \right\} dq_1 \dots dq_n = \\ &= \int_{W[t_0, t]} \exp \frac{1}{\hbar} S[q(\cdot); t_0, t] D[q(t)]. \end{aligned} \quad (35.16)$$

У виразі (35.16) введено символічне позначення для функціонального інтеграла

$$\int_{W[t_0, t]} (...) D[q(t)] = \lim_{\substack{n \rightarrow \infty \\ \varepsilon \rightarrow 0 \\ \varepsilon(n+1) = t - t_0}} \left( \frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon} \right)^{\frac{n+1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} (...) dq_1 \dots dq_n. \quad (35.17)$$

Тут  $W[t_0, t]$  — множина траєкторій, які сполучають початкову  $A(q_0, t_0)$  і кінцеву  $B(q, t)$  точки.

Вираз (35.16) для амплітуди переходу ще раз наочно демонструє принципову відмінність між класичним і квантово-механічним описами динаміки частинки. В класичній динаміці лише одна з можливих траєкторій відповідає справжньому рухові. Цю траєкторію, як відомо, знаходять з екстремальності функціонала дії  $S[q(\cdot); t_0, t]$ . У квантовому випадку кожна з траєкторій робить свій внесок в амплітуду переходу з певним ваговим множником.

Щоб переконатись у справедливості гіпотези Фейнмана, покажемо, що використання пропагатора у формі (35.16) еквівалентне рівнянню Шредінгера для функції  $\psi(q, t)$ . Виходячи з означення пропагатора (35.3) та припустивши, що початковий і кінцевий моменти часу — близькі, запишемо

$$\psi(q, t_0 + \Delta t) = \int K(q, t_0 + \Delta t | q_0, t_0) \psi(q_0, t_0) dq_0. \quad (35.18)$$

Розвинемо в ряд за  $\Delta t$  ліву частину цього рівняння:

$$\psi(q, t_0 + \Delta t) = \psi(q, t_0) + \frac{\partial \psi(q, t_0)}{\partial t_0} \Delta t + 0(\Delta t). \quad (35.19)$$

Для пропагатора в підінтегральному виразі співвідношення (35.18) візьмемо вираз (35.15). Розвинувши в ряд за малою величиною  $\Delta t$  у правій частині рівняння (35.18), дістанемо

$$\begin{aligned} \psi(q, t_0) + \frac{\partial \psi(q, t_0)}{\partial t_0} \Delta t &= \left( \frac{m}{2\pi i \hbar \Delta t} \right)^{1/2} \left[ 1 - \frac{i}{\hbar} \Delta t V(q) \right] \times \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} \exp \frac{im(q - q_0)^2}{2\hbar \Delta t} \psi(q_0, t_0) dq_0. \end{aligned}$$

Скористаємося припущенням, що двом близьким моментам часу відповідають близькі положення частинки в просторі, тобто  $x = q - q_0$  —

величина мала. Тоді хвильова функція початкового стану

$$\psi(q_0, t_0) = \psi(q - x, t_0) - \frac{\partial\psi(q, t_0)}{\partial q}x + \frac{1}{2} \frac{\partial^2\psi(q, t_0)}{\partial q^2}x^2 - \dots \quad (35.20)$$

Підставивши цей вираз у попереднє рівняння та проінтегрувавши за змінною  $x$ , дістанемо часове рівняння Шредінгера

$$i\hbar \frac{\partial\psi(q, t)}{\partial t} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q^2} + V(q) \right] \psi(q, t), \quad (35.21)$$

що описує одновимірний рух частинки в потенціальному полі  $V(q)$ .

*Функціональний інтеграл уздовж траєкторій можна безпосередньо використати для визначення спектра енергії.* Виведемо відповідну формулу, яка пов'язує спектр квантової системи з пропагатором. Нехай  $|\psi_n\rangle$  — власні вектори гамільтоніана  $\hat{H}$

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle,$$

де  $E_n$  — спектр власних значень гамільтоніана. Припустимо, що спектр дискретний. Тоді, використавши умову повноти, функцію переходу можна подати у формі

$$K(qt|q_0t_0) = \langle q|e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}|q_0\rangle = \sum_n \langle q|\psi_n\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}E_n(t-t_0)} \langle \psi_n|q_0\rangle.$$

Тут  $\langle q|\psi_n\rangle \equiv \psi_n(q)$  — власні функції рівняння Шредінгера в координатному зображенні. Якщо у виразі для функції переходу покласти, що координати  $q_0 = q$ , і проінтегрувати по  $q$ , то з умови повноти хвильових функцій  $\psi_n(q)$  дістанемо

$$\int_{-\infty}^{\infty} K(qt|qt_0) dq = \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar}E_n(t-t_0)} = \text{Sp} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}. \quad (35.22)$$

Підставивши вираз для пропагатора через фейнманів функціональний інтеграл, останню формулу можна записати ще й так:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{W[t_0, t]} e^{\frac{i}{\hbar}S[q(\cdot); t_0, t]} D[q(t)] dq = \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar}E_n(t-t_0)}. \quad (35.23)$$

Вона безпосередньо пов'язує спектр енергії квантової системи з функціональним інтегралом по траєкторіях, початок і кінець яких збігаються й є фіксованими.

## ФУНКЦІОНАЛЬНИЙ ІНТЕГРАЛ У ФАЗОВОМУ ПРОСТОРІ

Фейнманів функціональний інтеграл можна записати по траєкторіях у фазовому просторі  $(q, p)$ . Це формулювання ґрунтується на означенні функціонала дії через класичну функцію гамільтоніана

$$S[q(\cdot); t_0, t] = \int_{t_0}^t [p(t)\dot{q}(t) - H(q(t), p(t))] dt, \quad (36.1)$$

де  $\dot{q}(t) = dq(t)/dt$  — швидкість частинки. У цьому разі також треба почати з постульованого твердження. Зокрема, постулюємо, що амплітуда переходу між двома близькими моментами часу  $t_j$  та  $t_{j+1}$  ( $\varepsilon = t_{j+1} - t_j > 0$ ) визначається таким виразом:

$$K(q_{j+1}t_{j+1}|q_jt_j) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2\pi\hbar} e^{\frac{i}{\hbar} \left\{ p_j(q_{j+1}-q_j) - \frac{p_j^2}{2m}\varepsilon - V(q_j)\varepsilon \right\}} dp_j. \quad (36.2)$$

У показнику експоненти записано наближений вираз для функціонала дії (36.1), коли траєкторія  $q(t)$  апроксимується лінійною функцією, а імпульс вважають сталим на всьому інтервалі  $[t_j, t_{j+1}]$ .

Формулу (36.2) можна дістати за допомогою простого математичного прийому. Лінеаризуємо постульований вираз (35.14) для функції поширення по координатах за допомогою тотожності

$$e^{ax^2} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-y^2 \pm \sqrt{a}yx} dy.$$

Відразу матимемо формулу (36.2), і лише тепер звернемо увагу, що в показнику експоненти стоїть функціонал дії, записаний у формі (36.1). Зрозуміло, що інтегруванням по імпульсу  $p_j$  у (36.2) дістанемо постульований вираз (35.14).

Вираз для амплітуди переходу між фіксованими точками  $A(q_0t_0)$  і  $B(q_t)$  можна записати, виходячи з формули (36.2), через функціональний інтеграл типу

$$K(q_t|q_0t_0) = \iint_{W[t_0, t]} \exp \left( \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t [p\dot{q} - H(q, p)] dt \right) D[q(t)]D[p(t)]. \quad (36.3)$$



У цьому виразі інтегрування здійснюється у фазовому просторі вздовж траєкторій, які належать до множини можливих траєкторій із фіксованими початком і кінцем у конфігураційному просторі, зокрема

$$\begin{aligned} & \iint_{W[t_0, t]} (\dots) D[q(t)] D[p(t)] \equiv \\ & \equiv \lim_{\substack{n \rightarrow \infty \\ \varepsilon \rightarrow 0}} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} dq_1 \dots dq_n \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2\pi\hbar} dp_1 \dots dp_n. \quad (36.4) \\ & \varepsilon(n+1) = t - t_0 \end{aligned}$$

Інтервал часу  $(t_0, t)$  розбивається на проміжки  $\varepsilon = t_{j+1} - t_j$  (як і в п. 35). Траєкторія  $q(t)$  апроксимується кусково-лінійними функціями. Натомість імпульс частинки на цих інтервалах апроксимується кусково-сталими функціями, як це зображено на рис. 20.

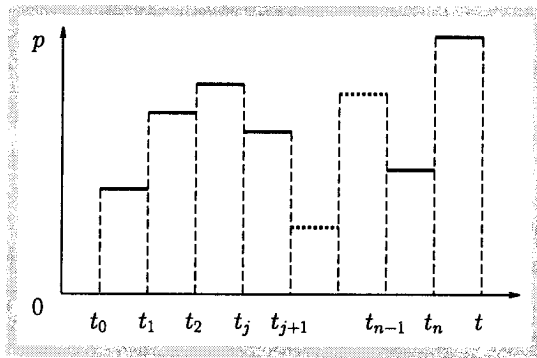


Рис. 20

Справедливість гіпотези (36.2) можна довести, показавши, що з такого виразу для амплітуди переходу випливає рівняння Шредінгера. Для цього достатньо розглянути рух частинки в деякому потенціальному полі  $V(q)$  між двома близькими моментами часу  $t_0$  і  $t_0 + \Delta t$  і використати вираз (36.2) для пропагатора. Повторивши розрахунки, подані в п. 35, знову прийдемо до рівняння Шредінгера (35.22).

## МЕТОД СТАЦІОНАРНОЇ ФАЗИ

Обчислення довільних функціональних інтегралів — завдання складне (так само, як і знаходження точних розв'язків рівнянь Шредінгера). Лише в окремих випадках такі інтеграли можна обчислити точно. У зв'язку з цим виникає проблема розробки наближених методів їх обчислень.

Розглянемо один із наближених методів обчислення фейнманових інтегралів — метод стаціонарної фази, який органічно пов'язаний із квазікласичним наближенням.

Метод стаціонарної фази полягає в наближеному обчисленні інтегралів типу

$$I(\lambda) = \int_a^b f(x) e^{i\lambda S(x)} dx, \quad (37.1)$$

де  $S(x)$  — дійсна функція, яку називають *фазовою функцією*, а  $f(x)$  — деяка функція, що може бути комплексною. Коли параметр  $\lambda$  великий, то за рахунок швидких осциляцій експоненти значний внесок в інтеграл роблять тільки малі околиці стаціонарних точок фазової функції.

Розглянемо відповідний результат, на основі якого можна знаходити асимптотичні значення інтеграла (37.1) при  $\lambda \rightarrow \infty$ . Вважатимемо, що стаціонарна точка  $x_0$ , яку визначають із розв'язку рівняння  $S'(x) = 0$ , — єдина стаціонарна точка на інтервалі  $[a, b]$ . Крім того, припустимо, що ця точка не вироджена, тобто  $S''(x_0) \neq 0$ . Відносно функції  $f(x)$  можна припустити, що вона є багатократно диференційовною в околиці стаціонарної точки  $x_0$ . За цих умов головний член асимптотики інтеграла  $I(\lambda)$  матиме вигляд

$$I(\lambda) = \left( \frac{2\pi}{\lambda |S''(x_0)|} \right)^{1/2} f(x_0) \exp \left\{ i\lambda S(x_0) + \frac{i\pi}{4} \text{sign } S''(x_0) \right\}. \quad (37.2)$$

У справедливості цієї формули можна переконатися, розвинувши фазову функцію в околиці стаціонарної точки,

$$S(x) = S(x_0) + S'(x_0)(x - x_0) + \frac{1}{2} S''(x_0)(x - x_0)^2 + \dots \quad (37.3)$$

й обмежившись тільки квадратичними членами розвинення.

Важливішим є асимптотичне розвинення інтеграла типу (37.1) у багатовимірному випадку

$$I(\lambda) = \int_{\Omega} f(x) e^{i\lambda S(x)} dx, \quad (37.4)$$

де  $x = (x_1, \dots, x_n)$ , а інтегрують по  $dx = dx_1, \dots, dx_n$  у скінченній області  $\Omega \in \mathbf{R}^n$ ; функція  $f(x) = f(x_1, \dots, x_n)$  та фазова функція  $S(x) = S(x_1, \dots, x_n)$  є функціями багатьох змінних, заданих на області  $\Omega$ . Припустимо, що функція  $f(x) \in C_0^\infty(\Omega)$ , а  $S(x) \in C^\infty(\Omega)$ , де під  $C^\infty(\Omega)$  слід розуміти множину нескінченнократно диференційовних функцій, визначених в області  $\Omega \in \mathbf{R}^n$ , а  $C_0^\infty(\Omega)$  — множина фінітних нескінченнократно диференційовних функцій, носій яких  $\text{supp } f(x) \in \Omega$ .

Обмежимося тільки головним асимптотичним значенням інтеграла (37.4). Нехай фазова функція  $S(x)$  має в області  $\Omega$  єдину невиврожену стаціонарну точку  $a = (a_1, \dots, a_n) \in \Omega$ . Розвинемо  $S(x)$  в околі стаціонарної точки в ряд Тейлора:

$$S(x) = S(a) + \sum_{i=1}^n S'_{x_i}(a)(x_i - a_i) + \\ + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n S''_{x_i x_j}(a)(x_i - a_i)(x_j - a_j) + \dots$$

Тут  $S'_{x_i}(a) = 0$  за умовою стаціонарності точки  $a$ . Матриця коефіцієнтів

$$S''_{x_i x_j}(a) = \left( \frac{\partial^2 S(x)}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{x=a}$$

є дійсною симетричною невивроженою матрицею.

Головний член асимптотики інтеграла

$$I(\lambda) = \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right)^{\frac{n}{2}} f(a) |\det S''_{xx}(a)|^{-\frac{1}{2}} \exp \left\{ i\lambda S(a) + \frac{i\pi}{4} \text{sign } S''_{xx}(a) \right\}. \quad (37.5)$$

Цей вираз можна дістати, обмежившись квадратичним розвиненням (37.4) фазової функції. В (37.5)  $\text{sign } S''_{xx}(a) = \nu_+ - \nu_-$ , де  $\nu_+, \nu_-$  — кількість відповідно додатних і від'ємних власних значень матриці  $S''_{x_i x_j}(a)$ .

Описаний вище метод оцінки асимптотики інтегралів  $I(\lambda)$  узагальнимо на функціональні фейнманові інтеграли. Аналогом параметра  $\lambda$  у цьому інтегралі є величина  $1/\hbar$ .

Почнемо з найпростішої задачі — одновимірного руху частинки в потенціальному полі. Функціонал дії  $S[q(\cdot); t_0, t]$  розвинемо в ряд в околі класичної траєкторії  $\bar{q}(t)$ . Запишемо кожну класичну траєкторію як  $q(t) = \bar{q}(t) + y(t)$ . Значення функції  $y(t)$  на кінцях інтервалу фіксовані:  $y(t_0) = y(t) = 0$ . Функціонал дії в околі класичної траєкторії  $\bar{q}(t)$

$$S[q(\cdot); t_0, t] = \int_{t_0}^t \left[ \frac{m\dot{\bar{q}}^2}{2} - V(\bar{q}) \right] dt + \int_{t_0}^t \left[ \frac{my^2}{2} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V(\bar{q})}{\partial \bar{q}^2} y^2 \right] dt + \\ + \int_{t_0}^t \left[ m\dot{\bar{q}}\dot{y} - \frac{\partial V(\bar{q})}{\partial q} y \right] dt.$$

Проінтегрувавши частинами, легко показати, що останній доданок у правій частині цього виразу тотожно перетворюється на нуль через екстремальність функціонала дії на класичній траєкторії. Остаточно функціонал дії запишемо у вигляді

$$S[q(\cdot); t_0, t] = S_{cl}[\bar{q}(\cdot); t_0, t] + \frac{m}{2} \int_{t_0}^t y(t) \hat{O}(t) y(t) dt.$$

Тут оператор

$$\hat{O}(t) = -\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \frac{1}{m} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q^2} \right)_{q(t)=\bar{q}(t)}. \quad (37.6)$$

Вищі степені розвинення функціонала дії по  $y(t)$  можуть з'явитися лише внаслідок розкладу потенціальної енергії в околі класичної траєкторії.

Отже, асимптотичне значення функціонального інтеграла

$$\int_{W[t_0, t]} e^{\frac{i}{\hbar} S[q(\cdot); t_0, t]} D[q(t)] = A \left[ \det \hat{O}(t) \right]^{-\frac{1}{2}} e^{\frac{i}{\hbar} S_{cl}[\bar{q}(\cdot); t_0, t]}. \quad (37.7)$$

Тут  $A$  — величина, в якій зібрано всі константи.

## ФУНКЦІОНАЛЬНЕ ІНТЕГРУВАННЯ ПРОСТИХ КВАНТОВО-МЕХАНІЧНИХ ЗАДАЧ

Для демонстрації методу функціонального інтегрування розглянемо найпростіші квантові системи. З'ясуємо деякі технічні моменти цього методу.

**1. Вільна частинка.** Нехай вільна частинка здійснює рух в об'ємі  $V \in \mathbf{R}^3$ . Функціонал дії частинки

$$S[\mathbf{r}(\cdot); t_0, t] = \int_{t_0}^t \frac{m\dot{\mathbf{r}}^2}{2} dt, \quad (38.1)$$

функція поширення

$$K(\mathbf{r}t|\mathbf{r}_0t_0) = \int_{W[t_0, t]} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \frac{m\dot{\mathbf{r}}^2}{2} dt\right) D[\mathbf{r}(t)], \quad (38.2)$$

де інтегрування передбачене вздовж множини траєкторій в евклідовому просторі  $\mathbf{R}^3$ . Під виразом

$$\int_{W[t_0, t]} (\dots) D[\mathbf{r}(t)] \equiv \iiint_{W[t_0, t]} (\dots) D[x(t)] D[y(t)] D[z(t)]$$

розумітимемо трикратний функціональний інтеграл.

Функціональний інтеграл (38.2) розпадається на три незалежних функціональних інтеграли. Обчислимо один із них, наприклад інтеграл вздовж  $x$  проекції траєкторії  $\mathbf{r}(t)$ . Дістанемо

$$\int_{W[t_0, t]} e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \frac{m}{2} \dot{x}^2 dt} D[x(t)] = \lim_{\substack{n \rightarrow \infty \\ \Delta t \rightarrow 0 \\ \Delta t(n+1) = t' - t_0}} \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \Delta t}\right)^{\frac{n+1}{2}} \times \\ \times \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{im}{2\hbar \Delta t} \sum_{j=0}^n (x_{j+1} - x_j)^2\right) dx_1 \dots dx_n. \quad (38.3)$$

Інтегрування по  $x_1, \dots, x_n$  можна виконати, використавши інтеграл

$$\int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left( ia \sum_{j=0}^n (x_{j+1} - x_j)^2 \right) dx_1 \dots dx_n = \\ = \sqrt{\frac{i^n \pi^n}{a^n (n+1)}} \exp \left( \frac{ia}{n+1} (x_{n+1} - x_0)^2 \right).$$

Останню формулу можна легко довести за допомогою методу індукції. Отже, функціональний інтеграл (38.3)

$$\int e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \frac{m}{2} \dot{x}^2 dt} D[x(t)] = \left[ \frac{m}{2\pi i \hbar (t - t_0)} \right]^{1/2} \exp \left( \frac{im}{2\hbar (t - t_0)} (x - x_0)^2 \right).$$

Тепер для пропагатора (38.2) остаточно запишемо\*

$$K(\mathbf{r}t|\mathbf{r}_0t_0) = K(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|t - t_0) = \\ = \left( \frac{m}{2\pi i \hbar (t - t_0)} \right)^{3/2} \exp \left( \frac{im}{2\hbar (t - t_0)} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2 \right). \quad (38.4)$$

Зрозуміло, що пропагатор визначений для  $t > t_0$ , що є відображенням умови причинності. З останнього виразу для пропагатора випливає умова

$$\lim_{t-t_0 \rightarrow 0} K(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|t - t_0) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0),$$

яку було використано в означенні міри функціонального інтеграла.

**2. Гармонічний осцилятор.** Розглянемо задачу про одновимірний гармонічний осцилятор. Запишемо функцію Лагранжа

$$L = \frac{m\dot{q}^2}{2} - \frac{m\omega^2}{2} q^2,$$

де  $m$  — маса частинки;  $\omega$  — колова частота. Визначимо функцію поширення

$$K(qt|q_0t_0) = \int_{W[t_0,t]} D[q(t)] \exp \left\{ \frac{im}{2\hbar} \int_{t_0}^t (\dot{q}^2(t) - \omega^2 q^2(t)) dt \right\} \quad (38.5)$$

\* Для порівняння див. у п. 16 поведінку мінімізуючого пакета при  $\Delta_x = 0$ .

між довільними фіксованими точками  $A(q_0 t_0)$  і  $B(q t)$ . Скористаємося методом стаціонарної фази. Запишемо довільну траєкторію

$$q(t) = \bar{q}(t) + y(t),$$

де  $\bar{q}(t)$  — класична траєкторія, а її варіації  $y(t)$  задовольняють умови  $y(t_0) = y(t) = 0$ . Як показано в п. 37, функціонал дії можна записати у вигляді

$$S[q(\cdot); t_0, t] = S_{cl}[\bar{q}(\cdot); t_0, t] + \frac{m}{2} \int_{t_0}^t (\dot{y}^2 - \omega^2 y^2) dt. \quad (38.6)$$

Тут  $S_{cl}[\bar{q}(\cdot); t_0, t]$  — дія, обчислена вздовж класичної траєкторії. Слід зауважити, що завдяки квадратичному по координатах вигляду потенціальної енергії зображення (38.6) є точним.

Визначимо спочатку функціонал  $S_{cl}[\bar{q}(\cdot); t_0, t]$ . Для цього знайдемо класичну траєкторію з рівняння руху

$$\frac{d^2 \bar{q}(t)}{dt^2} = -\omega^2 \bar{q}(t).$$

Розв'язок цього рівняння при фіксованих значеннях  $\bar{q}(t_0) = q_0$  і  $\bar{q}(t) = q$  буде таким:

$$\bar{q}(t') = q_0 \frac{\sin \omega(t_0 - t')}{\sin \omega(t_0 - t)} - q \frac{\sin \omega(t' - t_0)}{\sin \omega(t_0 - t)}. \quad (38.7)$$

Дія на класичній траєкторії (38.7)

$$S_{cl}[\bar{q}(\cdot); t_0, t] = \frac{m\omega^2}{2 \sin^2[\omega(t_0 - t)]} \int_{t_0}^t [q_0^2 \cos 2\omega(t_0 - t') + q^2 \cos 2\omega(t_0 - t') - 2q_0 q \cos(2\omega t' - \omega t_0 - \omega t)] dt'.$$

Проінтегрувавши в останній формулі по часу, дістанемо остаточний вираз для класичної дії гармонічного осцилятора

$$S_{cl}[\bar{q}(\cdot); t_0, t] = \frac{m\omega}{2 \sin[\omega(t - t_0)]} \times [(q^2 + q_0^2) \cos \omega(t - t_0) - 2q_0 q]. \quad (38.8)$$

Тепер функцію поширення можемо записати так:

$$K(qt|q_0t_0) = I(t_0, t, \omega) \exp \left\{ \frac{im\omega}{2\hbar \sin[\omega(t-t_0)]} \times \right. \\ \left. \times [(q^2 + q_0^2) \cos[\omega(t_0 - t)] - 2q_0q] \right\}, \quad (38.9)$$

де функціональний інтеграл

$$I(t_0, t, \omega) = \int_{W[t_0, t]} \exp \left\{ \frac{im}{2\hbar} \int_{t_0}^t y(t) \hat{O}(t) y(t) dt \right\} D[y(t)], \quad (38.10)$$

а оператор

$$\hat{O}(t) = -\frac{d^2}{dt^2} - \omega^2.$$

Визначимо окремо функціональний інтеграл на підмножині траєкторій з  $W[t_0, t]$ , які задовольняють умову  $y(t_0) = y(t) = 0$ . Розвинемо функцію  $y(t)$  у ряд Фур'є, продовжуючи її періодично поза межі інтервалу  $[t_0, t]$ :

$$y(t) = \sum_{k=1}^{\infty} b_k \sin \frac{\pi k(t-t_0)}{t-t_0}.$$

Тоді інтеграл у показнику експоненти

$$\int_{t_0}^t y(t) \hat{O}(t) y(t) dt = \sum_{k=1}^{\infty} b_k^2 \left( \frac{\pi^2 k^2}{(t-t_0)^2} - \omega^2 \right).$$

Функціональний інтеграл уздовж траєкторій еквівалентний інтегруванню за всіма можливими значеннями Фур'є-коефіцієнтів  $\{b_k\}_{k=1}^{\infty}$ . Отже,

$$I(t_0, t, \omega) = \lim_{n \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} N \exp \left\{ \sum_{k=1}^{\infty} \frac{im}{2\hbar} b_k^2 \left[ \frac{\pi^2 k^2}{(t-t_0)^2} - \omega^2 \right] \right\} db_1 \dots db_n = \\ = N \prod_{k=1}^{\infty} \left( 1 - \frac{\omega^2 (t-t_0)^2}{\pi^2 k^2} \right)^{-\frac{1}{2}} = C \left( \frac{\omega(t-t_0)}{\sin[\omega(t-t_0)]} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Сталу величину  $C$ , в якій об'єднано всі константи, котрі виникали під час розрахунків функціонального інтеграла  $I(t_0, t, \omega)$ , найпростіше



визначити на підставі того, що пропагатор гармонічного осцилятора при  $\omega \rightarrow 0$  має перейти в знайдений вище пропагатор вільної частинки:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} C \left( \frac{\omega(t-t_0)}{\sin[\omega(t-t_0)]} \right)^{\frac{1}{2}} = \left[ \frac{m}{2\pi i \hbar (t-t_0)} \right]^{\frac{1}{2}}.$$

Остаточно пропагатор одновимірного гармонічного осцилятора

$$K(qt|q_0t_0) = \left( \frac{m\omega}{2\pi i \hbar \sin[\omega(t-t_0)]} \right)^{\frac{1}{2}} \times \\ \times \exp \left\{ \frac{im\omega}{2\hbar \sin[\omega(t-t_0)]} [(q^2 + q_0^2) \cos[\omega(t-t_0)] - 2q_0q] \right\}. \quad (38.11)$$

Знайдемо спектр гармонічного осцилятора. Поклавши  $t_0 = 0$ , а  $t = T$ , дістанемо

$$\int_{-\infty}^{\infty} K(q, T|q, 0) dt = \left( \frac{m\omega}{2\pi i \hbar \sin \omega T} \right)^{1/2} \times \\ \times \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ \frac{im\omega}{2\hbar \sin \omega T} [2q^2 \cos \omega T - 2q^2] \right\} dq = \frac{1}{2i \sin \omega T/2}.$$

З іншого боку, між цією величиною та спектром існує залежність

$$\sum_n \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} E_n T \right\} = \frac{1}{2i \sin \omega T/2}.$$

Праву частину рівності можна записати так:

$$\frac{1}{2i \sin \omega T/2} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{i}{\hbar} [\hbar\omega(n+1/2)]T}.$$

Остаточно знаходимо

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0; 1; \dots, \quad (38.12)$$

що відповідає спектру енергій гармонічного осцилятора.

## ТЕОРІЯ ЗБУРЕНЬ

Серед різноманітних наближених методів квантової механіки теорія збурень є домінуючою. Для розв'язання рівняння Шредінгера теорію збурень застосовують тоді, коли в гамільтоніані можна виділити малий доданок і коли без такого доданка рівняння вдається розв'язати точно. За відповідних умов знайдені за теорією збурень розв'язки досить точно описують фізику моделі.

## СТАЦІОНАРНА ТЕОРІЯ ЗБУРЕНЬ ДЛЯ НЕВИРОДЖЕНИХ РІВНІВ

Якщо гамільтоніан квантово-механічної моделі дорівнює сумі двох операторів:

$$\hat{H}(x) = \hat{H}_0(x) + \hat{V}(x), \quad (39.1)$$

де  $x$  — сукупність незалежних динамічних змінних, а  $\hat{V}(x)$ , за умовою задачі, вносить невеликі зміни в розв'язки рівняння Шредінгера

$$\hat{H}_0(x)\varphi_\varepsilon(x) = \varepsilon\varphi_\varepsilon(x), \quad (39.2)$$

то повне рівняння

$$[\hat{H}_0(x) + \hat{V}(x)]\Psi_E(x) = E\Psi_E(x) \quad (39.3)$$

можна розв'язати за допомогою теорії збурень. Рівняння (39.2) називають *незбуреним рівнянням Шредінгера*, а оператор  $\hat{V}(x)$  — *збуренням*.

Система власних функцій  $\varphi_\varepsilon(x) \equiv \langle \varepsilon | x \rangle$  рівняння (39.2) — повна й ортонормована. Власні значення  $\varepsilon$  незбуреної задачі можуть бути простими й виродженими. Відповідно до цього треба розвинути два варіанти теорії збурень для неvirоджених і для вироджених власних значень незбуреної задачі.

Розглянемо випадок неvirодженого спектра. Запишемо параметризоване рівняння Шредінгера

$$(\hat{H}_0(x) + \lambda\hat{V}(x))\Psi_E(x, \lambda) = E(\lambda)\Psi_E(x, \lambda), \quad (39.4)$$

в якому  $\lambda$  — параметр включення збурення ( $0 \leq \lambda \leq 1$ ). Спектр  $E(\lambda)$  і власні функції  $\Psi_E(x, \lambda)$  параметрично залежатимуть від абсолютного значення параметра  $\lambda$ . При  $\lambda = 0$  матимемо незбурене рівняння (39.2). Включення збурення веде до зміни власних значень і власних функцій незбуреної задачі. Нехай збурення є таким, що ця зміна монотонна. Крім того, наявність збурення не спричиняє якісної зміни розв'язків незбуреної задачі. Зважаємо на те, що внаслідок збурення не виникають нові стани й не зникають стани вихідної незбуреної задачі, а також не

змінюється послідовність квантових станів. Інакше кажучи, збурення зумовлює незначні зміни спектра та власних функцій.

Оскільки ми розглядаємо випадок, коли спектр незбуреної задачі дискретний і невідроджений, то власні значення й власні функції рівнянь (39.2) і (39.4) зручно позначити цілочисловим індексом. Отже, нехай  $\varepsilon_n$  та  $\langle x|n\rangle$  — відповідно дискретний спектр і власні функції рівняння (39.2), а  $E_n(\lambda)$  і  $\Psi_n(x, \lambda) \equiv \langle x|n\rangle_\lambda$  — відповідно власні значення й власні функції рівняння (39.4).

Розглянемо деякий довільний  $m$ -й квантовий рівень незбуреного рівняння Шредингера. Задача полягає в тому, щоб визначити зміни енергії цього рівня й власної функції, яка відповідає йому, в разі включення збурення. Згідно з наведеними міркуваннями справджуватимуться співвідношення

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} E_m(\lambda) = \varepsilon_m; \quad \lim_{\lambda \rightarrow 0} \Psi_m(x, \lambda) = \langle x|m\rangle_0 \equiv \langle x|m\rangle, \quad (39.5)$$

котрі можна вважати початковими умовами.

У рівнянні (39.4) зручно перейти до енергетичного зображення, оскільки в ньому оператор  $\hat{H}_0$  подається діагональною матрицею. Розвинемо функцію  $\Psi_m(x, \lambda)$  у ряд за власними функціями  $\langle x|n\rangle$  оператора  $H_0$ :

$$\Psi_m(x, \lambda) = \sum_n C_{nm}(\lambda) \langle x|n\rangle, \quad (39.6)$$

де сума береться для всього спектра незбуреної задачі. Коефіцієнти  $C_{nm}(\lambda) = \langle n|m\rangle_\lambda$  мають зміст проєкцій вектора стану  $|m\rangle_\lambda$  на повний і ортонормований базис  $\{|n\rangle\}$  незбуреного рівняння. Функції  $\langle n|m\rangle_\lambda$  й будуть  $n$ -зображенням хвильової функції  $\Psi_m(x, \lambda)$ .

Підставимо розвинення (39.6) у рівняння (39.4). Після цього помножимо обидві частини рівняння на спряжену функцію  $\langle k|x\rangle$  і проінтегруємо обидві частини по  $x$ . Скористаємося рівнянням (39.2),  $\hat{H}_0 \langle x|n\rangle = \varepsilon_n \langle x|n\rangle$  та умовою ортонормованості

$$\int \langle k|x\rangle \langle x|n\rangle dx = \delta_{kn}.$$

У результаті нескладних перетворень матимемо систему алгебраїчних рівнянь

$$\lambda \sum_n V_{kn} C_{nm}(\lambda) = (E_m - \varepsilon_k) C_{km}(\lambda). \quad (39.7)$$

Тут матричні елементи

$$V_{kn} \equiv \langle k | \hat{V}(x) | n \rangle = \int \langle k | x \rangle \hat{V}(x) \langle x | n \rangle dx. \quad (39.8)$$

Система рівнянь (39.7) є фактично вихідним рівнянням Шредінгера в енергетичному зображенні.

Припущення про монотонну залежність розв'язків рівняння (39.7) від параметра  $\lambda$  дає підставу шукати ці розв'язки у формі рядів за степенями  $\lambda$ :

$$\begin{aligned} C_{nm}(\lambda) &= C_{nm}^{(0)} + \lambda C_{nm}^{(1)} + \lambda^2 C_{nm}^{(2)} + \dots; \\ E_m(\lambda) &= E_m^{(0)} + \lambda E_m^{(1)} + \lambda^2 E_m^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (39.9)$$

Тут невідомі  $C_{nm}^{(i)}$  і  $E_m^{(i)}$  мають зміст поправок  $i$ -го порядку за параметром  $\lambda$  до власних функцій і власних значень  $m$ -го квантового стану незбуреної задачі Шредінгера. Зображення коефіцієнтів  $C_{nm}(\lambda)$  та енергії  $E_m(\lambda)$  у вигляді рядів (39.9) фактично вимагає їх аналітичності як функції параметра  $\lambda$ . Це — далеко не очевидне припущення. Власне, точні математичні дослідження застосовності теорії збурень до конкретних фізичних задач і полягають у тому, щоб довести аналітичність функцій  $C_{nm}(\lambda)$  та  $E_m(\lambda)$ , принаймні для малих значень параметра  $\lambda$ .

Нульове наближення, як випливає з попереднього аналізу, має збігатися з розв'язками рівняння (39.2):

$$E_m^{(0)} = \varepsilon_m; \quad C_{nm}^{(0)} \equiv \langle n | m \rangle = \delta_{nm}. \quad (39.10)$$

Якщо збурення мале, то слід сподіватися, що ряди (39.9) швидко збігатимуться й поправки вищих порядків вноситимуть малу зміну. Умови збіжності цих рядів проаналізуємо пізніше, а тепер розв'яжемо систему рівнянь (39.7).

Підставимо розвинення (39.9) у рівняння Шредінгера (39.7):

$$\begin{aligned} \lambda \sum_n V_{kn} \left( C_{nm}^{(0)} + \lambda C_{nm}^{(1)} + \lambda^2 C_{nm}^{(2)} + \dots \right) &= \\ = \left( E_m^{(0)} + \lambda E_m^{(1)} + \lambda^2 E_m^{(2)} + \dots - \varepsilon_k \right) \left( C_{km}^{(0)} + \lambda C_{km}^{(1)} + \lambda^2 C_{km}^{(2)} + \dots \right). \end{aligned}$$

Оскільки  $\lambda$  — довільний параметр, то рівняння задовольнятиметься тоді й лише тоді, коли в обох його частинах коефіцієнти при однакових степенях  $\lambda$  будуть рівними між собою. Збираючи послідовно коефіцієнти при  $\lambda^0, \lambda^1, \lambda^2, \dots$ , дістанемо низку рівнянь для нульового, першого й вищих наближень:

$$\left( E_m^{(0)} - \varepsilon_k \right) C_{km}^{(0)} = 0; \quad (39.11)$$

$$\sum_n V_{kn} C_{nm}^{(0)} = (E_m^{(0)} - \varepsilon_k) C_{km}^{(1)} + E_m^{(1)} C_{km}^{(0)}; \quad (39.12)$$

$$\sum_n V_{kn} C_{nm}^{(1)} = (E_m^{(0)} - \varepsilon_k) C_{km}^{(2)} + E_m^{(1)} C_{km}^{(1)} + E_m^{(2)} C_{km}^{(0)}; \quad (39.13)$$

.....

Маємо нескінченну послідовність рівнянь, в якій будь-яке рівняння пов'язане з наступним через невідому величину. Таку сукупність рівнянь розв'язують методом послідовних наближень. Рівняння нульового наближення (39.11) відразу дає відомі розв'язки (39.10) незбуреного рівняння Шредінгера:  $E_m^{(0)} = \varepsilon_m$ ;  $C_{km}^{(0)} = \delta_{km}$ .

У рівняння (39.12) першого наближення підставимо значення  $C_{km}^{(0)} = \delta_{km}$ . Тоді воно зводиться до вигляду

$$V_{km} = (\varepsilon_m - \varepsilon_k) C_{km}^{(1)} + E_m^{(1)} \delta_{km}. \quad (39.14)$$

Розглянемо випадок, коли  $k = m$ . З останнього рівняння знаходимо

$$E_m^{(1)} = V_{mm}. \quad (39.15)$$

Як видно, поправка до енергії  $\varepsilon_m$  в першому наближенні теорії збурень дорівнює діагональному матричному елементові збурення. Ця поправка має зміст середнього значення енергії збурення в незбуреному стані. Якщо  $k \neq m$ , то з (39.14) визначаємо

$$C_{km}^{(1)} = \frac{V_{km}}{\varepsilon_m - \varepsilon_k}. \quad (39.16)$$

Треба дістати ще й вираз для діагональних матричних елементів  $C_{mm}^{(1)}$ . Це зробимо дещо пізніше на підставі додаткових міркувань.

У рівняння другого наближення (39.13) підставимо вже відомі нам нульове й перше наближення для спектра та хвильових функцій. Розглянемо випадки, коли  $k \neq m$  і  $k = m$ .

Після нескладних перетворень знайдемо поправку другого порядку до власного значення  $\varepsilon_m$ :

$$E_m^{(2)} = \sum_k' \frac{V_{mk} V_{km}}{\varepsilon_m - \varepsilon_k}. \quad (39.17)$$

Штрих біля знака суми означає, що доданка з  $k = m$  немає. Відповідно друге наближення для матричних елементів  $C_{km}$

$$C_{km}^{(2)} = \sum_n' \frac{V_{kn} V_{nm}}{(\varepsilon_m - \varepsilon_n)(\varepsilon_m - \varepsilon_k)} - \frac{V_{km} V_{mm}}{(\varepsilon_m - \varepsilon_k)}. \quad (39.18)$$

У такий спосіб знаходять і вищі наближення.

Тепер визначимо діагональні матричні елементи  $C_{mm}^{(1)}$  і  $C_{mm}^{(2)}$  з умови нормування, яку запишемо у вигляді

$$\int |\Psi_m(x, \lambda)|^2 dx = 1 \quad \text{або} \quad \sum_n |C_{nm}(\lambda)|^2 = 1.$$

Якщо в останній вираз замість  $C_{nm}(\lambda)$  підставити розвинення (39.9), то умова нормування виконуватиметься тоді, коли задовольнятимуться рівняння

$$\begin{aligned} C_{mm}^{(1)} + (C_{mm}^{(1)})^* &= 0; \\ (C_{mm}^{(2)})^* + C_{mm}^{(2)} + \sum_n |C_{nm}^{(1)}|^2 &= 0; \end{aligned} \quad (39.19)$$

.....

Із першого з рівнянь (39.19) випливає, що  $C_{mm}^{(1)}$  має бути деяким довільним комплексним числом. За таке число можна взяти, зокрема, й нуль. Отже, прийmemo, що

$$C_{mm}^{(1)} = 0. \quad (39.20)$$

Тоді з другого з рівнянь (39.19) дістаємо

$$C_{mm}^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_n \frac{V_{mn}V_{nm}}{(\varepsilon_m - \varepsilon_n)^2}. \quad (39.21)$$

Із системи рівнянь (39.19) легко знайти коефіцієнти  $C_{mm}^{(i)}$  довільного наближення.

Для визначення наближень до власних значень і власних функцій зберігатимемо певну черговість, а саме: щоб знайти поправку до енергії в першому наближенні теорії збурень, треба визначити хвильову функцію нульового наближення; щоб знайти поправку до енергії в другому наближенні, треба визначити поправку до хвильової функції в першому наближенні й т. д.

Власні значення й власні функції визначено з точністю до двох перших наближень теорії збурень. Отже, з точністю до другого наближення енергія деякого  $m$ -го енергетичного рівня

$$E_m = \varepsilon_m + V_{mm} + \sum_n' \frac{V_{mn}V_{nm}}{\varepsilon_m - \varepsilon_n}. \quad (39.22)$$

Хвильова функція, що відповідає цьому наближенню для енергії, становить

$$\Psi_m(x) = \langle x|m \rangle + \sum_n' \frac{V_{mn}}{\varepsilon_m - \varepsilon_n} \langle x|n \rangle. \quad (39.23)$$

Аналогічно в будь-якому порядку теорії збурень:  $i$ -му наближенню для енергії відповідає  $(i - 1)$ -ше наближення для хвильової функції.

Описаний метод теорії збурень має практичну цінність тоді, коли можна обмежитися кількома першими наближеннями. Це буде за умови, що кожне наступне наближення дає внесок значно менший від попереднього, тобто якщо виконується нерівність

$$\frac{|V_{mn}|}{|\varepsilon_m - \varepsilon_n|} \ll 1, \quad m \neq n. \quad (39.24)$$

*Ряди теорії збурень будуть швидко збіжними тоді, коли недиагональні матричні елементи збурення будуть значно меншими порівняно з різницею енергії між рівнем, для якого шукаються поправки, та найближчим до нього енергетичним рівнем.*

**Ангармонічний осцилятор.** Як приклад застосування теорії збурень розглянемо ангармонічний осцилятор. Гамільтоніан ангармонічного осцилятора

$$\hat{H}(x) = \hat{H}_0(x) + \hat{V}(x),$$

де гамільтоніан незбуреної задачі

$$\hat{H}_0(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{kx^2}{2}, \quad (39.25)$$

а збурення

$$\hat{V}(x) = dx^3, \quad d > 0. \quad (39.26)$$

У потенціальній енергії збурення обмежимося тільки членом, який пропорційний  $x^3$  (кубічний ангармонізм). Константа  $d$  характеризує інтенсивність збурення. Аби можна було застосувати теорію збурень, енергія  $\hat{V}(x)$  має бути малою. Однак слід зауважити, що хоч би яким малим було збурення, ангармонічний член принципово змінює фізичну задачу. Це видно з рис. 21, на якому схематично зображено графік повної потенціальної енергії осцилятора  $U(x) = \frac{1}{2}kx^2 + dx^3$ . Для гармонічного осцилятора (штрихова лінія) при довільних енергіях  $E > 0$  рух



частинки буде локалізований поблизу положення рівноваги. Якщо потенціальна енергія має ангармонічний доданок, то при енергіях осцилятора  $E > U_0 = k^3/54d^2$  частинка стає делокалізованою, і спектр енергії переходить у неперервний. Навіть при  $E < U_0$  ймовірність проникнення частинки крізь потенціальний бар'єр в область координат  $x < -k/3d$  буде ненульовою. При малих значеннях  $d$  бар'єр буде високим і ймовірність тунелювання — дуже малою, особливо для малих значень енергії осцилятора. В цьому разі слід сподіватися, що теорію збурень можна застосувати. До цього питання ще повернемося, а тепер визначимо власні значення енергії ангармонічного осцилятора.

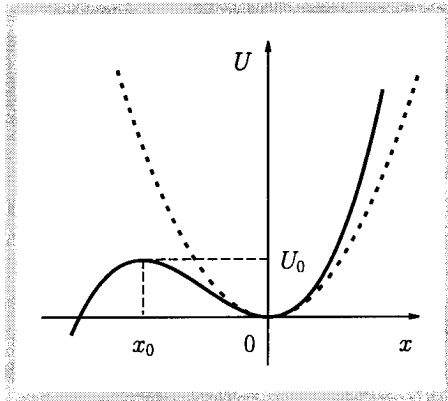


Рис. 21

Для гармонічного осцилятора відомі власні значення

$$\epsilon_m = \hbar\omega \left( m + \frac{1}{2} \right), \quad m \geq 0 \quad (39.27)$$

і власні функції

$$\langle \xi | m \rangle = \frac{1}{\sqrt{2^m m! \sqrt{\pi}}} e^{-\xi^2/2} H_m(\xi),$$

де  $\xi = x/l$  — безрозмірна відстань;  $l = (\hbar/m\omega)^{1/2}$  — характеристична довжина.

Для визначення матричних елементів оператора збурення зручно перейти до операторів знищення й породження, про які йшлося в п. 31. Координата оператора збурення через ці оператори

$$\xi = \frac{1}{\sqrt{2}}(a + a^+). \quad (39.28)$$

Використавши правила дії операторів  $a$  і  $a^+$  на власні стани,

$$\begin{aligned} a|m\rangle &= \sqrt{m}|m-1\rangle; \\ a^+|m\rangle &= \sqrt{m+1}|m+1\rangle, \end{aligned} \quad (39.29)$$

легко визначити матричний елемент:

$$\langle n|dx^3|m\rangle = \frac{dl^3}{(\sqrt{2})^3} \langle n|(a+a^+)^3|m\rangle.$$

Ненульовими будуть лише такі матричні елементи:

$$\begin{aligned} \langle m-3|\hat{V}|m\rangle &= \frac{dl^3}{2^{3/2}} \sqrt{m(m-1)(m-2)}; \\ \langle m-1|\hat{V}|m\rangle &= \frac{dl^3}{2^{3/2}} 3\sqrt{mm}; \\ \langle m+1|\hat{V}|m\rangle &= \frac{dl^3}{2^{3/2}} 3(m+1)^{3/2}; \\ \langle m+3|\hat{V}|m\rangle &= \frac{dl^3}{2^{3/2}} \sqrt{(m+1)(m+2)(m+3)}. \end{aligned} \quad (39.30)$$

Очевидно, що перша поправка збурення енергії  $\varepsilon_m$ , пропорційна діагональному матричному елементові збурення, дорівнює нулю. В другому порядку теорії поправка вже є ненульовою. Після нескладних, але громіздких перетворень дістанемо

$$E_m = \hbar\omega \left( m + \frac{1}{2} \right) - \frac{15}{4} d^2 \left( m^2 + m + \frac{11}{30} \right). \quad (39.31)$$

Отже, хоч би яким малим був коефіцієнт  $d$ , для рівнів із великими порядковими номерами  $m$  поправки в другому наближенні перевищуватимуть незбурене значення  $\varepsilon_m$ . Таким чином, для ангармонічного осцилятора теорія збурень застосовна для рівнів із малим порядковим номером.

## ТЕОРІЯ ЗБУРЕНЬ ЗА НАЯВНОСТІ ВИРОДЖЕННЯ. ДВОРАЗОВО ВИРОДЖЕНИЙ РІВЕНЬ

У деяких задачах квантової механіки, до яких застосовують теорію збурень, власні значення незбуреної задачі вироджені. Це означає, що одному рівневі  $\varepsilon_n$  відповідає кілька станів  $\langle x|n, i\rangle$ ,  $i = 1; 2; \dots$ . Включення збурення може розщеплювати рівень на кілька підрівнів. Таке явище розщеплення якісно відрізняється від звичайного зсуву енергії для простих рівнів незбуреної задачі.

У зв'язку з цим теорія збурень за наявності виродження суттєво відрізняється від теорії, викладеної в п. 39. Розглянемо ці відмінності. Почнемо з постановки задачі. Знайдемо наближений розв'язок рівняння

$$(\hat{H}_0(x) + \lambda \hat{V}(x))\langle x|E\rangle_\lambda = E(\lambda)\langle x|E\rangle_\lambda. \quad (40.1)$$

Нагадаємо власні функції та власні значення рівняння Шредінгера нульового наближення:

$$\hat{H}_0(x)\langle x|n, i\rangle = \varepsilon_n \langle x|n, i\rangle.$$

Власні значення  $\varepsilon_n$  вироджені, тобто кожному  $\varepsilon_n$  відповідає  $f_n$  власних функцій

$$\langle x|n, 1\rangle, \langle x|n, 2\rangle, \dots, \langle x|n, f_n\rangle.$$

Індекси  $1; 2; \dots, f_n$  відіграють роль квантових чисел на додаток до квантового числа  $n$ . Наприклад, для електрона в полі ядра  $n$  може бути головним квантовим числом, а  $f_n$  означає сукупність  $n^2$  квантових чисел  $\{l, m_l\}$ .

Нехай при  $\lambda = 0$  (збурення виключено) система перебуває в стані  $\langle x|m, 1\rangle$ . Треба знайти поправки до енергії  $\varepsilon_n$  і до хвильової функції  $\langle x|m, 1\rangle$ . Звичайна теорія збурень тут незастосовна. Щоб переконатися в цьому, не виходитимемо за межі звичайної теорії збурень. Тоді для енергії дістали б такий формальний ряд:

$$E_m = \varepsilon_m + \langle m, 1|\hat{V}|m, 1\rangle + \sum_n' \sum_{i=1}^{f_n} \frac{\langle m, 1|\hat{V}|n, i\rangle \langle n, i|\hat{V}|m, 1\rangle}{\varepsilon_m - \varepsilon_n} + \dots \quad (40.2)$$

Штрих біля знака суми означає, що серед станів  $|n, i\rangle$  немає тільки стану  $|m, 1\rangle$ . Проте в поправку другого наближення входить, зокрема, сума

всіх станів  $|m, i\rangle \neq |m, 1\rangle$ . В останньому виписаному члені ряду (40.2) можна виділити доданки

$$\sum_{i=2}^{f_m} \frac{\langle m, 1 | \hat{V} | m, i \rangle \langle m, i | \hat{V} | m, 1 \rangle}{\varepsilon_m - \varepsilon_m}, \quad (40.3)$$

які не мають змісту, бо знаменник дорівнює нулю. Отже, ряд теорії збурень для енергії  $E_m$  розбігається.

Ряд теорії збурень міг би мати зміст за умови, що доданки типу (40.3) зникали б, тобто тоді, коли недіагональні матричні елементи збурення  $\langle m, 1 | \hat{V} | m, i \rangle$  перетворювалися б на нуль. Інакше кажучи, матриця збурення мала б бути діагональною відносно станів  $|m, i\rangle$ . Проте звідси не випливає, що для довільного збурення  $\hat{V}(x)$  матриця  $\langle m, i | \hat{V} | m, 1 \rangle$  може бути діагональною. Проте й не випливає, що за наявності виродження хвильову функцію  $\langle x | m, 1 \rangle$  можна взяти за вихідну в нульовому наближенні. Коли рівень  $\varepsilon_m \in f_m$ -кратно виродженим, то з однаковим успіхом власними функціями  $H_0$  для власного значення  $\varepsilon_m$  може бути кожна з набору функцій  $\langle x | m, 1 \rangle, \langle x | m, 2 \rangle, \dots, \langle x | m, f_m \rangle$ . Так само за вихідну функцію нульового наближення можна взяти довільні лінійні комбінації цих функцій, що узгоджується з принципом суперпозиції. Фізичні міркування показують, яку саме суперпозицію хвильових функцій  $\langle x | m, l \rangle$  слід узяти, щоб побудувати теорію збурень.

Виявляється, можна досягти того, щоб недіагональні матричні елементи  $\langle m, i | \hat{V} | m, l \rangle$  збурення перетворювалися на нуль. Цю матрицю можна просто діагоналізувати переходом від системи функцій  $\langle x | m, 1 \rangle, \langle x | m, 2 \rangle, \dots, \langle x | m, f_m \rangle$  до їх лінійних комбінацій

$$\Psi_{m,i}(x) = \sum_{l=1}^{f_m} C_{il} \langle x | m, l \rangle, \quad (40.4)$$

де  $C_{il}$  — матриці невідомих коефіцієнтів.

Отже, кожна з функцій (40.4) при довільних  $C_{il}$  буде власною функцією для власного значення  $\varepsilon_m$ . Аби нові функції були ортонормованими, достатньо, щоб перетворення (40.4) було унітарним:

$$\sum_l C_{il} C_{ml}^* = \delta_{im}. \quad (40.5)$$

Матрицю  $C_{il}$  шукаємо з умови, що недіагональні матричні елементи збурення, визначені на функціях (40.4), становлять

$$\int \Psi_{m,i}^*(x) \hat{V}(x) \Psi_{m,j}(x) dx = \delta_{ij} E_m^{(1)}. \quad (40.6)$$

Тут  $E_m^{(1)}$  — деякі дійсні числа, що мають розмірність енергії; їхній зміст буде з'ясовано. Підставивши розвинення (40.4) в рівняння (40.6) і використавши умову унітарності матриць  $C_{il}$ , прийдемо до системи однакових рівнянь

$$\sum_{i=1}^{f_m} \left( V_{ml,mi} - E_m^{(1)} \delta_{li} \right) C_{li} = 0, \quad (40.7)$$

де

$$V_{ml,mi} = \langle m, l | \hat{V} | m, i \rangle = \int \langle m, l | x \rangle \hat{V}(x) \langle x | m, i \rangle dx \quad (40.8)$$

— матричні елементи оператора збурення відносно вихідного набору функцій (40.4). Умовою існування нетривіальних розв'язків системи рівнянь (40.7) є рівність нулю визначника системи:

$$\Delta = \det | V_{ml,mi} - E_m^{(1)} \delta_{li} | = 0. \quad (40.9)$$

Дістали секулярне рівняння для визначення  $E_{m,i}^{(1)}$  — поправки до енергії  $\varepsilon_m$  у першому порядку теорії збурень. Рівняння (40.9) має у загальному випадку  $f_m$  коренів. Отже, є  $f_m$  поправок до енергії  $\varepsilon_m$  у першому порядку теорії збурень. Однак серед цих коренів можуть бути й такі, що збігаються. Їх називають *кратними*. Існування кратних коренів секулярного рівняння залежить від структури матричних елементів  $V_{ml,mi}$ . Точніше, це пов'язано з властивостями симетрії незбуреного гамільтоніана  $\hat{H}_0$  і симетрії збурення  $\hat{V}(x)$ . Справді, наявність вироджених станів у квантовій задачі зумовлена симетрією гамільтоніана відносно деякої групи перетворень. Якщо симетрія збурення  $\hat{V}(x)$  вища за симетрію  $\hat{H}_0$  або така сама, то вироджений рівень  $\varepsilon_m$  на підрівні  $\varepsilon_m + E_{m,i}^{(1)}$ ,  $i = 1; 2; \dots, f_m$  не розщеплюється. Якщо симетрія збурення нижча, то вироджений рівень розщеплюватиметься на підрівні.

Отже, симетрія збурення визначає, як розщеплюється вироджений рівень на підрівні. Під збуренням виродження може зніматися повністю або частково. Як розщеплюється вироджений рівень на підрівні, можна проаналізувати, не розв'язуючи рівняння Шредінгера. Для цього достатньо провести аналіз груп симетрії вихідного гамільтоніана. Слід зауважити, що рівень незбуреної задачі може бути вироджений не за рахунок певних властивостей симетрії гамільтоніана. Таке виродження називають *випадковим*. У цьому разі аналізу симетрій уже недостатньо й необхідно розв'язати секулярну задачу (40.9), щоб визначити розщеплення рівнів.

Застосуємо викладену вище теорію збурень до найпростішої можливої ситуації — дворазово виродженого рівня. Нехай рівень  $\varepsilon_m$  дворазово вироджений, так що в нульовому наближенні йому відповідають дві власні функції  $\langle x|m, 1 \rangle$  і  $\langle x|m, 2 \rangle$ . Запишемо такі дві лінійні комбінації цих функцій:

$$\begin{aligned}\Psi_{m,1}(x) &= C_{11}\langle x|m, 1 \rangle + C_{12}\langle x|m, 2 \rangle; \\ \Psi_{m,2}(x) &= C_{21}\langle x|m, 1 \rangle + C_{22}\langle x|m, 2 \rangle.\end{aligned}\tag{40.10}$$

Коефіцієнти  $C_{ij}$  шукатимемо з системи рівнянь

$$\sum_{i=1}^2 (V_{ml,mi} - E_m^{(1)} \delta_{li}) C_{li} = 0.\tag{40.11}$$

Секулярне рівняння

$$\begin{vmatrix} V_{11} - E_m^{(1)} & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} - E_m^{(1)} \end{vmatrix} = 0\tag{40.12}$$

є рівнянням другого порядку й має два корені:

$$E_m^{(1)} = \frac{1}{2} \left( V_{11} + V_{22} \pm \sqrt{(V_{11} + V_{22})^2 - 4V_{11}V_{22} + 4|V_{12}|^2} \right).\tag{40.13}$$

Тут індекс  $m$  у позначенні матричних елементів пропущено. Обмежимо розглядом випадку, коли  $V_{11} = V_{22}$ , а недіагональні матричні елементи  $V_{12} = V_{21}$ . Тоді з (40.13) дістанемо

$$E_{m,1}^{(1)} = V_{11} + |V_{12}|;\tag{40.14}$$

$$E_{m,2}^{(1)} = V_{11} - |V_{12}|.\tag{40.15}$$

Підставивши ці корені по черзі в рівняння (40.11), легко дістати матрицю коефіцієнтів  $C_{ij}$ :

$$C_{ij} = C \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}.$$

Тут  $C$  — деяка стала, яку можна знайти з умови нормування функцій  $\Psi_{m,i}(x)$ ,  $i = 1; 2$ . Остаточно

$$\Psi_{m,1}(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle x|m, 1 \rangle + \langle x|m, 2 \rangle);\tag{40.16}$$

$$\Psi_{m,2}(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle x|m, 1 \rangle - \langle x|m, 2 \rangle).\tag{40.17}$$

Функція (40.16) симетрична, і їй відповідає більше значення енергії розщепленого рівня. Функція (40.17) антисиметрична. Цей стан має меншу енергію.

На рис. 22 схематично зображено розщеплення дворазово виродженого рівня під впливом збурення.

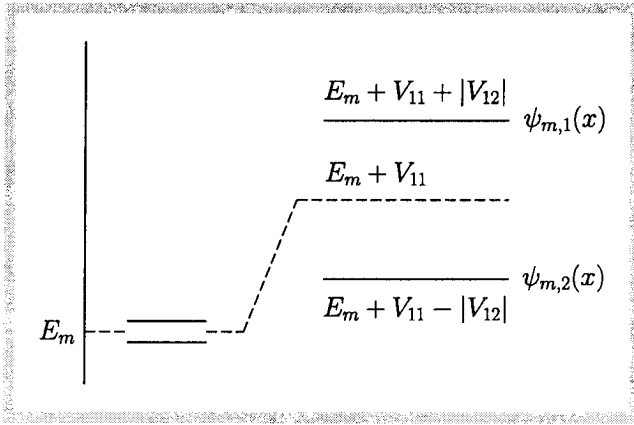


Рис. 22

Підіб'ємо підсумки. Якщо повне розщеплення виродженого рівня відбулося в першому порядку теорії збурень, то хвильові функції нульового наближення будуть правильними хвильовими функціями. Поправки вищого порядку до цих функцій і відповідних енергій можна визначати за стандартною схемою теорії збурень невироджених рівнів.

Може статися так, що перше наближення теорії збурень для енергії — це лише зсув виродженого енергетичного рівня на деяку величину. Зокрема, для розглянутого спрощеного варіанта це буде тоді, коли  $V_{12} \equiv 0$ .

Трапляються випадки, коли в першому порядку теорії збурень деякі рівні будуть іще виродженими, причому кратність виродження їх уже буде меншою. Це означає, що хвильові функції нульового наближення, які відповідають виродженому енергетичному рівневі, залишаються невизначеними. Тепер необхідно утворити лінійну комбінацію типу (40.4), але вже з хвильових функцій  $\Psi_{m,i}(x)$  виродженого рівня, й іще раз визначити поправки до енергії.

## ЕФЕКТ ШТАРКА ДЛЯ АТОМА ВОДНЮ

Розглянемо рівняння Шредінгера для атома водню в постійному електричному полі  $E$ , напрямленому вздовж осі  $z$ . Оператор Гамільтона

$$\hat{H}(\mathbf{r}) = \hat{H}_0 + \hat{V}(\mathbf{r}), \quad (41.1)$$

де  $\hat{H}_0$  — оператор Гамільтона, який описує рух електрона в полі ядра й задається формулою (29.2). Енергія електрона в зовнішньому електричному полі описується оператором

$$\hat{V}(\mathbf{r}) = -eEz. \quad (41.2)$$

До цієї задачі застосуємо теорію збурень, трактуючи  $\hat{V}(\mathbf{r})$  як збурення. Оцінимо, за яких умов це можна здійснити. З одного боку, середнє квантово-механічне значення енергії взаємодії електрона з атомним ядром є величиною порядку  $\sim e^2/a_B$ . З іншого боку, енергія електрона в зовнішньому полі є величиною, сумірною з  $\sim eEa_B$ . Теорію збурень можна застосувати, якщо

$$eEa_B \ll \frac{e^2}{a_B}$$

або

$$E \ll \frac{e}{a_B^2} \sim 10^4 \frac{\text{В}}{\text{см}}.$$

Отже, для полів, які мають напруженість  $E \ll 10^4$  В/см, теорія збурень застосовна.

Зауважимо, що подана оцінка напруженості поля справедлива тільки для найнижчих енергетичних рівнів. У разі застосування теорії збурень до вищих енергетичних рівнів атома водню критерій застосовності слід уточнити. Річ у тім, що при високих значеннях головного квантового числа  $n$  енергетичні рівні розміщені близько один до одного. А, як показано в п. 40, теорія збурень застосовна не тільки за умови малості збурення порівняно з енергією рівня. Необхідно також, щоб відстань до сусідніх енергетичних рівнів була значно більшою від енергії збурення.

Припустимо, що електрон перебуває в основному стані, який має енергію

$$\varepsilon_1 = -\frac{e^2}{2a_B}$$



і описується хвильовою функцією  $\langle \mathbf{r} | 100 \rangle$ . Цей стан невироджений, і для побудови теорії збурень можна скористатися методом, викладеним у п. 39. Із точністю до другого порядку енергія основного рівня атома водню в електричному полі згідно з формулою (39.22) становитиме

$$E_1 = \varepsilon_1 - eE \langle 100 | r \cos \theta | 100 \rangle + \\ + e^2 E^2 \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m_l=-l}^l \frac{\langle 100 | r \cos \theta | n, l, m_l \rangle \langle n, l, m_l | r \cos \theta | 100 \rangle}{\varepsilon_1 - \varepsilon_n} + \dots$$

Можна безпосередньо показати, що діагональний матричний елемент збурення, який визначає поправку першого порядку, перетворюється на нуль.

Таким чином, поправка першого порядку до основного стану атома водню, пропорційна напруженості електричного поля, дорівнює нулю. Однак поправка другого порядку, пропорційна квадрату напруженості електричного поля, вже є ненульовою.

Явище зсуву енергетичних рівнів атома під впливом зовнішнього електричного поля називають *ефектом Штарка*.

Якщо величина зсуву енергії пропорційна напруженості поля, то явище називають *лінійним ефектом Штарка*. Коли ж зсув пропорційний квадрату поля, то це є *квадратичним ефектом Штарка*. Отже, для основного стану атома водню лінійного ефекту Штарка не буде. Тут проявлятиметься лише квадратичний ефект Штарка, який дає зсув енергії на

$$\Delta E_1 \sim E^2.$$

Розглянемо тепер вищі енергетичні рівні електрона в атомі водню, зокрема перший збуджений рівень, енергія якого

$$\varepsilon_2 = -\frac{e^2}{8a_B}. \quad (41.3)$$

Цей стан чотириразово вироджений. Йому відповідають такі хвильові функції:  $\langle \mathbf{r} | 2; 0; 0 \rangle$  і  $\langle \mathbf{r} | 2; l; m_l \rangle$ ,  $m_l = -1; 0; 1$ . У цьому разі слід застосовувати теорію збурень виродженого рівня. Треба добрати такі нові лінійні комбінації функцій  $\langle \mathbf{r} | 2; l; m_l \rangle$ , які діагоналізували б збурення.

Проаналізуємо матричні елементи

$$\langle 2; l; m_l | -eEr \cos \theta | 2; l'; m'_l \rangle = \\ = -eE \int \Psi_{2l m_l}(\mathbf{r}) r \cos \theta \Psi_{2l' m'_l}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (41.4)$$

які входитимуть у секулярну задачу (40.9) теорії збурень виродженого рівня. Матричні елементи (41.4) будуть ненульовими лише для різних орбітальних чисел ( $l \neq l'$ ). Це легко помітити, звернувши увагу на явний вигляд атомних хвильових функцій  $\Psi_{2lm_l}(\mathbf{r})$ . Крім того, ненульовими будуть лише матричні елементи з однаковими значеннями магнітних квантових чисел ( $m_l = m'_l$ ) через ортогональність системи функцій  $\exp(im\varphi)$ .

Отже, не дорівнюватимуть нулю тільки матричні елементи

$$V_{10,00} = \langle 2; 1; 0 | -eEr \cos \theta | 2; 0; 0 \rangle$$

та

$$V_{00,10} = \langle 2; 0; 0 | -eEr \cos \theta | 2; 1; 0 \rangle.$$

Підставивши атомні хвильові функції в (41.4), дістанемо

$$V_{10,00} = V_{00,10} = -\frac{eE}{4a_B^4} \int_0^\infty \int_0^\pi r^4 \left(2 - \frac{r}{a_B}\right) e^{-r/a_B} \times \\ \times \cos^2 \theta \sin \theta dr d\theta = -3eEa_B.$$

Секулярне рівняння тепер матиме вигляд:

$$\begin{vmatrix} E^{(1)} & -3eEa_B & 0 & 0 \\ -3eEa_B & E^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (41.5)$$

або

$$\left(E^{(1)}\right)^2 \left[\left(E^{(1)}\right)^2 - 9e^2E^2a_B^2\right] = 0. \quad (41.6)$$

Коренями цього алгебраїчного рівняння будуть

$$\begin{aligned} E_1^{(1)} &= 0; & E_2^{(1)} &= 0; \\ E_3^{(1)} &= 3eEa_B; \\ E_4^{(1)} &= -3eEa_B. \end{aligned} \quad (41.7)$$

Отже, початковий чотириразово вироджений рівень  $\varepsilon_2$  внаслідок прикладання однорідного електричного поля напруженістю  $E$  розщепився на три підрівні. Виродження знялося лише частково. Залишається один дворазово вироджений рівень з енергією, яка дорівнює початковій енергії  $\varepsilon_2$ . Це пов'язано з тим, що електричне поле  $E$  не діє на два

з чотирьох початкових станів. Гамільтоніан атома водню в однорідному електричному полі, напрямленому вздовж осі  $Oz$ , має певні властивості просторової симетрії. Це, зокрема, симетрія відбиття відносно площини, яка проходить крізь ядро атома водню в напрямі електричного поля.

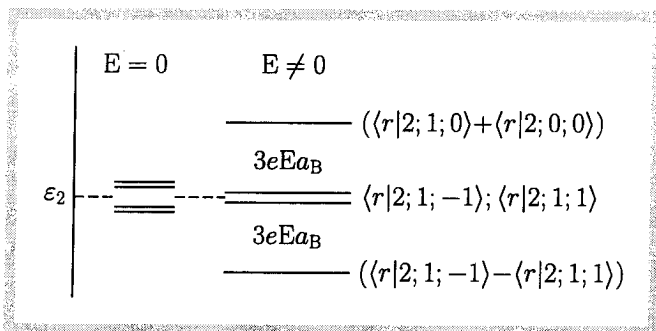


Рис. 23

Легко визначити, які хвильові функції тепер відповідатимуть розщепленим атомним підрівням рівня  $\varepsilon_2$ . Для цього, за стандартною схемою, треба знайти коефіцієнти в лінійній комбінації вихідних атомних функцій  $\langle r|2; 0; 0\rangle$ ,  $\langle r|2; 1; 0\rangle$ ,  $\langle r|2; 1; -1\rangle$ ,  $\langle r|2; 1; 1\rangle$ . На рис. 23 ці хвильові функції виписано.

# ГЛАВА 10

## СИСТЕМИ БАГАТЬОХ ЧАСТИНОК

Більшість фізичних об'єктів, які становлять практичний інтерес, складаються з багатьох частинок. Це багатоелектронні атоми, молекули, тверді тіла тощо. Квантова теорія таких систем є надзвичайно складною, і більшість задач розв'язується лише наближено. В цій главі розглянемо загальні підходи до розв'язання рівняння Шредінгера багаточастинкових систем.

Серед систем багатьох частинок особливе місце посідають системи тотожних частинок, якими можуть бути, наприклад, електрони в багатоелектронних атомах, молекулах чи кристалах, газ фотонів, з яким зустрінемося в теорії квантових переходів, нуклони в ядрах тощо.

## ГАМІЛЬТОНІАН І ВЛАСНІ ФУНКЦІЇ СИСТЕМИ ТОТОЖНИХ ЧАСТИНОК

Тотожними називають частинки, що мають однакові масу, заряд, спин, ... і поводять себе зовсім однаково за однакових зовнішніх умов. Переставлення місцями двох тотожних частинок не спричиняє зміни стану системи.

Гамільтоніан системи  $N$  частинок залежить від  $N$  змінних; позначимо їх  $x_1, \dots, x_N$ , де  $x_i$  — сукупність чотирьох незалежних змінних  $i$ -ї частинки, наприклад,  $x_i = (\mathbf{r}_i, s_i)$  або  $x_i = (\mathbf{p}_i, s_i)$ .

Якщо маємо систему  $N$  тотожних частинок, то гамільтоніан її є симетричним оператором, інваріантним відносно довільного переставлення змінних  $x_1, \dots, x_N$ . Наприклад, для системи трьох нерелятивістських електронів

$$\hat{H}_3(x_1, x_2, x_3) \equiv \hat{H}_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3) + e^2 \left( \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3|} \right).$$

Переставлення місцями координат  $\mathbf{r}_1 \Leftrightarrow \mathbf{r}_3$  веде до зміни порядку підсумовування окремих доданків, що, зрозуміло, не впливає на форму й значення гамільтоніана  $\hat{H}_3$ .

Введемо оператор переставлення  $\hat{P}$ . Застосований до довільної функції або оператора, він переставляє місцями, наприклад, змінні частинки. Оператор  $\hat{P}_{12}$  переставляє місцями координати частинок 1 і 2:

$$\hat{P}_{12}\hat{H}(x_1, x_2, \dots, x_N) = \hat{H}(x_2, x_1, \dots, x_N).$$

Симетричність гамільтоніана системи тотожних частинок полягає в тому, що

$$\hat{P}_{12}\hat{H}(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = \hat{H}(x_2, x_1, x_3, \dots, x_N) = \hat{H}(x_1, x_2, \dots, x_N),$$

$$\hat{P}\hat{H} = \hat{H}\hat{P}, \quad (42.1)$$

тобто оператори  $\hat{P}$  і  $\hat{H}$  взаємно комутують.

Співвідношення (42.1) стверджує, що оператори  $\hat{P}$  і  $\hat{H}$  мають спільну систему власних функцій. З'ясуємо властивості власних функцій і знайдемо власні значення оператора переставлення, наприклад оператора  $\hat{P}_{12}$ . Позначимо його власні значення через  $\alpha$ , а власні функції — через  $\psi_\alpha(1; 2; \dots; N)$ , де для скорочення запису цифрами позначено координати  $x_1, x_2, \dots, x_N$ . Рівняння на власні функції буде таким:

$$\hat{P}_{12}\psi_\alpha(1; 2; 3; \dots; N) = \alpha\psi_\alpha(1; 2; 3; \dots; N).$$

За означенням,

$$\hat{P}_{12}\psi_\alpha(1; 2; 3; \dots; N) = \psi_\alpha(2; 1; 3; \dots; N).$$

Тепер, подівавши ще раз оператором переставлення, дістанемо

$$\hat{P}_{12}^2\psi_\alpha(1; 2; \dots; N) = \alpha^2\psi_\alpha(1; 2; \dots; N) = \psi_\alpha(1; 2; \dots; N),$$

звідки

$$\alpha^2 = 1; \quad \alpha_1 = 1; \quad \alpha_2 = -1.$$

Отже, є два власних значення оператора переставлення й відповідно в природі реалізуються стани багаточастинкових систем двох типів:

- *симетричні*, для яких  $\alpha = 1$ :

$$\hat{P}_{12}\psi^s(1; \dots; N) = \psi^s(2; 1; \dots; N) = \psi^s(1; 2; \dots; N), \quad (42.2)$$

або

$$\psi^s(1; 2; \dots; N) = \psi^s(2; 1; \dots; N);$$

- *антисиметричні*, для яких  $\alpha = -1$ :

$$\hat{P}_{12}\psi^a(1; 2; 3; \dots; N) = \psi^a(2; 1; \dots; N) = -\psi^a(1; 2; \dots; N), \quad (42.3)$$

тобто

$$\psi^a(1; 2; \dots; N) = -\psi^a(2; 1; \dots; N).$$

Симетрія хвильової функції не змінюється з часом. В цьому неважко переконатися. З одного боку, видно, що оператор переставлення  $\hat{P}$  не залежить від часу  $t$  і комутує з гамільтоніаном. Це означає, що його власні значення, які характеризують симетрію функцій, є інтегралами руху. З іншого боку, якщо в певний момент часу  $t$  хвильова функція  $\psi^s(1; \dots; N; t)$  симетрична, то її похідна  $\partial\psi^s/\partial t$  — також симетрична

функція. Справді, діючи оператором певного переставлення  $\hat{P}$  на обидві частини рівняння Шредінгера, дістанемо

$$\hat{P} \frac{\partial \psi^s}{\partial t} = \hat{P} \frac{1}{i\hbar} \hat{H} \psi^s = \frac{1}{i\hbar} \hat{H} \hat{P} \psi^s = \frac{1}{i\hbar} \hat{H} \psi^s = \frac{\partial \psi^s}{\partial t}, \quad (42.4)$$

звідки випливає, що й у момент  $t + \Delta t$  функція  $\psi(1; \dots; N; t + \Delta t)$  буде симетричною. Так, просуваючися на малі проміжки часу  $\Delta t$ , доводимо: якщо функція  $\psi^s$  була симетричною в будь-який момент  $t$ , то вона залишається такою завжди. Аналогічні міркування стосуються й антисиметричної функції.

Отже, симетрія хвильової функції є універсальною властивістю системи тотожних частинок. Експериментально підтверджено, що частинки з напівцілим спіном мають антисиметричну хвильову функцію (електрони, позитрони, нуклони, нейтрони,  $\mu$ -мезони, гіперони), а частинки з цілим спіном — симетричну (фотони,  $\pi$ -мезони,  $k$ -мезони). Зв'язок між спіном мікрочастинок і властивостями симетрії хвильових функцій систем таких частинок строго встановлюється в релятивістській квантовій теорії поля.

На підставі наведених вище міркувань можна стверджувати, що в розв'язках хвильового рівняння для системи багатьох частинок має бути певна симетричність. Для складних систем хвильові функції повинні мати відповідно комбіновану симетрію. Наприклад, якщо система складається з електронів і  $\alpha$ -частинок, то хвильова функція — антисиметрична відносно переставлення координат електронів і симетрична щодо переставлення координат  $\alpha$ -частинок.

## 43

### ХВИЛЬОВІ ФУНКЦІЇ СИСТЕМИ ВІЛЬНИХ ЧАСТИНОК

Систему вільних частинок часто використовують як наближення реальних систем, коли взаємодією між частинками до певної міри можна знехтувати. Гамільтоніан такої системи

$$\hat{H}_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i.$$

У рівнянні Шредінгера

$$\hat{H}_N \langle \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N | E \rangle = E \langle \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N | E \rangle \quad (43.1)$$

змінні відокремлюються, розв'язок дорівнює добутку хвиль де Бройля,

$$\langle \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N | E \rangle = \langle \mathbf{r}_1 | \mathbf{p}_1 \rangle \dots \langle \mathbf{r}_N | \mathbf{p}_N \rangle,$$

а власне значення  $E$  — суми кінетичних енергій окремих частинок:

$$E = \frac{p_1^2 + \dots + p_N^2}{2m}.$$

З урахуванням спінових станів хвильова функція

$$\langle x_1, \dots, x_N | E \rangle = \langle x_1 | f_1 \rangle \langle x_2 | f_2 \rangle \dots \langle x_N | f_N \rangle, \quad (43.2)$$

де  $f_n$  — сукупність чотирьох квантових чисел: трьох проекцій імпульсу  $p_{nx}, p_{ny}, p_{nz}$  і проекцій спіну  $m_{ns}$ . Функція

$$\langle x_n | f_n \rangle = \langle \mathbf{r}_n | \mathbf{p}_n \rangle \langle \sigma_n | m_{ns} \rangle,$$

де  $\langle \sigma_i | m_{is} \rangle$  — власна функція спіну. Система функцій (43.2) повна й ортонормована на множині змінних  $\{x_1, \dots, x_N\}$  і на множині квантових чисел  $\{f_1, \dots, f_N\}$ . Легко зробити висновок, що функція (43.2) не буде правильною хвильовою функцією системи  $N$  тотожних частинок, бо вона відповідно не симетризована, тобто не є власною функцією оператора переставлення координат і спінів частинок.

**Антисиметрична функція системи частинок, що не взаємодіють.** Візьмемо суму всіх можливих перестановок, які можна скласти в добутку (43.2). Добутки, утворені з (43.2) парною кількістю переставлень функцій, візьмемо зі знаком «+», а добутки, утворені непарною кількістю переставлень, — зі знаком «-». У результаті дістанемо антисиметричну функцію

$$\psi_{f_1, \dots, f_N}^a(x_1, \dots, x_N) = C_N^a \sum_{(p)} (-1)^p \hat{P} \langle x_1 | f_1 \rangle \dots \langle x_N | f_N \rangle. \quad (43.3)$$

Тут  $C_N^a$  — константа нормування;  $\hat{P}$  — оператор перестановки. Наприклад, для двох частинок

$$\psi_{f_1, f_2}^a(x_1, x_2) = C_2^a [\langle x_1 | f_1 \rangle \langle x_2 | f_2 \rangle - \langle x_2 | f_1 \rangle \langle x_1 | f_2 \rangle];$$

для трьох —

$$\begin{aligned} \psi_{f_1, f_2, f_3}^a(x_1, x_2, x_3) = & C_3^a [\langle x_1 | f_1 \rangle \langle x_2 | f_2 \rangle \langle x_3 | f_3 \rangle - \langle x_2 | f_1 \rangle \langle x_1 | f_2 \rangle \langle x_3 | f_3 \rangle - \\ & - \langle x_3 | f_1 \rangle \langle x_2 | f_2 \rangle \langle x_1 | f_3 \rangle - \langle x_1 | f_1 \rangle \langle x_3 | f_2 \rangle \langle x_2 | f_3 \rangle + \\ & + \langle x_3 | f_1 \rangle \langle x_1 | f_2 \rangle \langle x_2 | f_3 \rangle + \langle x_2 | f_1 \rangle \langle x_3 | f_2 \rangle \langle x_1 | f_3 \rangle]. \end{aligned}$$



Усі ці функції можна записати в компактній формі детермінанта, яку запропонував Д. Слетер:

$$\begin{aligned} \psi_{f_1, f_2}^a(x_1, x_2) &= C_2^a \begin{vmatrix} \langle x_1 | f_1 \rangle & \langle x_1 | f_2 \rangle \\ \langle x_2 | f_1 \rangle & \langle x_2 | f_2 \rangle \end{vmatrix}; \\ \psi_{f_1, f_2, f_3}^a(x_1, x_2, x_3) &= C_3^a \begin{vmatrix} \langle x_1 | f_1 \rangle & \langle x_1 | f_2 \rangle & \langle x_1 | f_3 \rangle \\ \langle x_2 | f_1 \rangle & \langle x_2 | f_2 \rangle & \langle x_2 | f_3 \rangle \\ \langle x_3 | f_1 \rangle & \langle x_3 | f_2 \rangle & \langle x_3 | f_3 \rangle \end{vmatrix}; \\ \psi_{f_1, \dots, f_N}^a(x_1, \dots, x_N) &= C_N^a \begin{vmatrix} \langle x_1 | f_1 \rangle & \dots & \langle x_1 | f_N \rangle \\ \dots & \dots & \dots \\ \langle x_N | f_1 \rangle & \dots & \langle x_N | f_N \rangle \end{vmatrix}. \end{aligned} \quad (43.4)$$

Легко переконатися в антисиметричності функцій (43.4). Справді, переставлення місцями частинок  $i$  і  $j$  означає переставлення  $i$ -го та  $j$ -го рядків детермінанта. Внаслідок цього детермінант, а разом із ним і хвильова функція, змінюють знак на протилежний.

Антисиметричні функції відображають одну фундаментальну властивість. Вони дорівнюють нулю, якщо які-небудь дві частинки мають або однакові координати й спіни ( $x_i = x_j$ ), або однаковий повний набір квантових чисел ( $f_i = f_j$ ). У першому випадку в детермінанті збігаються елементи двох рядків, у другому — двох стовпчиків. У обох випадках функція  $\psi$  тотожно дорівнює нулю. Ця властивість відома у фізиці як *принцип заборони Паулі*: в системі тотожних частинок із напівцілим спіном не може бути двох частинок, які б мали однаковий повний одночастинковий набір квантових чисел. Тому у функції  $\psi_{f_1, \dots, f_N}^a(x_1, \dots, x_N)$  у наборі  $(f_1, f_2, \dots, f_N)$  усі квантові числа  $f_i$  різні. Детермінант дорівнює сумі  $N!$  взаємно ортогональних добутків  $\langle x_1 | f_j \rangle \langle x_2 | f_i \rangle \dots \langle x_N | f_l \rangle$ , кожен з яких береться зі знаком  $(-1)^p$ , де  $p$  — число переставлень, за допомогою яких утворюється набір  $\{f_j, f_i, \dots, f_l\}$  із вихідного порядку  $(f_1, f_2, \dots, f_N)$ . Тому стала нормування

$$C_N^a = \frac{1}{\sqrt{N!}}. \quad (43.5)$$

Система функцій  $\psi_{f_1, \dots, f_N}^a(x_1, \dots, x_N)$  є повною й ортонормованою системою антисиметричних функцій. Довільну антисиметричну функцію  $N$  змінних  $\psi^a(x_1, \dots, x_N)$  можна розвинути в ряд за системою функцій  $\psi_{f_1, \dots, f_N}^a(x_1, \dots, x_N)$ :

$$\psi^a(x_1, \dots, x_N) = \sum_{f_1, \dots, f_N} C_{f_1, \dots, f_N}^a \psi_{f_1, \dots, f_N}^a(x_1, \dots, x_N). \quad (43.6)$$

За принципом суперпозиції  $|C_{f_1, \dots, f_N}^a|^2$  дорівнює ймовірності того, що в стані  $\psi$  утвориться набір одночастинкових квантових чисел  $f_1, \dots, f_N$ . Із властивостей антисиметричної функції  $\psi_{f_1, \dots, f_N}^a(x_1, \dots, x_N)$  випливає, що в цьому наборі чисел  $f_1, \dots, f_N$  не може бути двох, які збігалися б.

**Симетрична хвильова функція системи частинок, що не взаємодіють.** Для такої системи частинок із цілими спінами треба знати симетричну функцію. Її будують, додаючи до добутку (43.2) всі можливі переставлення. Всі доданки беруть зі знаком «+». Матимемо

$$\psi_{f_1, \dots, f_N}^s(x_1, \dots, x_N) = C_N^s \sum_{(p)} \hat{P} \langle x_1 | f_1 \rangle \dots \langle x_N | f_N \rangle. \quad (43.7)$$

У цій сумі, зрозуміло, не діє жодний принцип заборони й серед наборів  $f_1, \dots, f_N$  можуть бути однакові, як і серед змінних  $x_1, \dots, x_N$ .

Припустимо, що в наборі  $N$  одночастинкових станів  $f_1, \dots, f_N \in n_{f_1}$  збіжних значень  $f$ , що дорівнюють  $f_1$ ,  $n_{f_2}$  збіжних значень, що дорівнюють  $f_2$ , і т. д. Тоді кількість переставлень у виразі (43.7) для функцій  $\psi_{f_1, \dots, f_N}^s(x_1, \dots, x_N)$  дорівнює  $N! / (n_{f_1}! \dots n_{f_N}!)$ , бо переставлення між однаковими станами  $f$  тотожні. У зв'язку з цим стала нормування

$$C_N^s = \sqrt{\frac{n_{f_1}! \dots n_{f_N}!}{N!}}. \quad (43.8)$$

Система функцій

$$\psi_{f_1, \dots, f_N}^s(x_1, \dots, x_N) = \sqrt{\frac{n_{f_1}! \dots n_{f_N}!}{N!}} \sum_{(p)} \hat{P} \langle x_1 | f_1 \rangle \dots \langle x_N | f_N \rangle \quad (43.9)$$

— повна й ортонормована система симетричних функцій. Довільну симетричну функцію  $\varphi^s(x_1, \dots, x_N)$  з інтегровним квадратом модуля можна розвинути в ряд за системою функцій  $\psi_{f_1, \dots, f_N}^s(x_1, \dots, x_N)$ :

$$\varphi^s(x_1, \dots, x_N) = \sum_{f_1, \dots, f_N} C_{f_1, \dots, f_N}^s \psi_{f_1, \dots, f_N}^s(x_1, \dots, x_N). \quad (43.10)$$

Сукупність коефіцієнтів  $C_{f_1, \dots, f_N}^s$  є  $f$ -зображенням хвильової функції  $\psi_{f_1, \dots, f_N}^s(x_1, \dots, x_N)$ .

## ЗОБРАЖЕННЯ ЧИСЕЛ ЗАПОВНЕННЯ

Якщо в добутку (43.2) стан частинки, яка перебувала в околі точки  $x_1$ , описувався набором  $f_1$ , стан частинки, що перебувала в околі точки  $x_2$ , — набором  $f_2$  і т. д., то вже в симетризованих функціях (43.4) і (43.9) частинка, яка перебуває, наприклад, у точці  $x_1$ , з однаковою ймовірністю може мати будь-яке  $f_i$  з набору  $f_1, \dots, f_N$ . Тому базисні функції зручно позначати не системою індексів  $f_1, \dots, f_N$ , а сукупністю чисел заповнення одночастинкових станів.

Візьмемо весь спектр повного набору квантових чисел однієї частинки

$$f_1, \dots, f_i, \dots \quad (44.1)$$

Позначимо через  $n_{f_i}$  число частинок, що перебуватимуть у станах  $f_i$ . Стан усієї системи  $N$  частинок повністю описуватиметься набором чисел заповнення

$$n_{f_1}, \dots, n_{f_i}, \dots \quad (44.2)$$

таким, що

$$\sum_{f_i} n_{f_i} = N, \quad (44.3)$$

де  $\sum_{f_i}$  — сума для всього спектра (44.1). Тому базисні функції (43.4) і (43.9) можна записати так:

$$\begin{aligned} \psi_{f_1, \dots, f_N}^a(x_1, \dots, x_N) &\equiv \psi_{\dots, n_f, \dots}^a(x_1, \dots, x_N) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \langle x_1 | f_1 \rangle & \dots & \langle x_1 | f_N \rangle \\ \langle x_2 | f_1 \rangle & \dots & \langle x_2 | f_N \rangle \\ \dots & \dots & \dots \\ \langle x_N | f_1 \rangle & \dots & \langle x_N | f_N \rangle \end{vmatrix}; \end{aligned} \quad (44.4)$$

$$\begin{aligned} \psi_{f_1, \dots, f_N}^s(x_1, \dots, x_N) &\equiv \psi_{\dots, n_f, \dots}^s(x_1, \dots, x_N) = \\ &= \sqrt{\frac{n_{f_1}! \dots n_{f_N}!}{N!}} \sum_{(p)} \hat{P} \langle x_1 | f_1 \rangle \dots \langle x_N | f_N \rangle. \end{aligned} \quad (44.5)$$

Хоч індекси  $\dots, n_f, \dots$  у функціях  $\psi_{\dots, n_f, \dots}^a$  і  $\psi_{\dots, n_f, \dots}^s$  записані цілком подібно, проте за своїм змістом числа заповнення  $n_f$  в антисиметричній і в

симетричній функціях суттєво відрізняються. В антисиметричній функції кожне  $n_f$  може набувати лише двох значень: 0 або 1, відповідно до того, що індекс  $f_i$  може траплятися в наборі  $f_1, \dots, f_N$  не більш як один раз. У симетричній функції числа заповнення  $n_f$  можуть набирати довільних цілих значень.

У системах із фіксованим числом частинок  $N$  на набори чисел заповнення накладається обмеження (44.3).

Системи базисних функцій

$$\psi^{a_{\dots, n_f, \dots}}(x_1, \dots, x_N) \quad \text{і} \quad \psi^{s_{\dots, n_f, \dots}}(x_1, \dots, x_N)$$

утворюють матриці унітарних перетворень від  $\{x_1, \dots, x_N\}$ -зображення до  $(\dots, n_f, \dots)$ -зображення. Так, для антисиметричної функції  $\psi^a(x_1, \dots, x_N)$  згідно з (43.6) маємо

$$\psi^a(x_1, \dots, x_N) = \sum_{\dots, n_f, \dots} C_{\dots, n_f, \dots}^a \psi_{\dots, n_f, \dots}^a(x_1, \dots, x_N),$$

де  $C_{\dots, n_f, \dots}^a$  — антисиметрична функція в зображенні чисел заповнення  $(\dots, n_f, \dots)$ .

Середні значення чисел заповнення визначають методами статистичної фізики. Оскільки є два типи хвильових функцій (симетричні та антисиметричні), то використовують два типи статистик і відповідно два різних вирази для середніх значень чисел заповнення  $\langle n_f \rangle$ .

Середні значення для систем частинок із напівцілим спіном шукають за статистикою Фермі—Дірака. Для ідеальних Фермі-систем

$$\langle n_f \rangle = \frac{1}{e^{\frac{E_f - \mu}{kT}} + 1},$$

де  $\mu$  — хімічний потенціал;  $T$  — абсолютна температура,  $k$  — стала Больцмана.

Середні значення для систем частинок із цілим спіном шукають за статистикою Бозе—Ейнштейна. Для системи вільних Бозе-частинок середнє значення чисел заповнення квантового стану

$$\langle n_f \rangle = \frac{1}{e^{\frac{E_f - \mu}{kT}} - 1}.$$

Статистика складних частинок — ядер атомів і молекул — залежить від їх сумарного спіну. Оскільки ядра складаються з нуклонів, кожний з яких має напівцілий спін, то система ядер із парним числом нуклонів

описується симетричною функцією, а з непарним числом — антисиметричною. До складу ядер входять ще  $\pi$ -мезони, обмін якими створює ядерні сили взаємодії між нуклонами. Число  $\pi$ -мезонів невизначене, але кожний із них має нульовий спіні. Отже, врахування  $\pi$ -мезонів не призведе до зміни попереднього означення.

Що ж до системи атомів і молекул або комплексів частинок, так тісно зв'язаних одна з одною, що весь комплекс можна розглядати як одну частинку, то вони підлягають статистиці Бозе—Ейнштейна, якщо повне число електронів, протонів і нейтронів у них є парним, і статистиці Фермі—Дірака, якщо кожна з них складається з непарного числа цих частинок.

## 45

## КЛАСИЧНА МЕЖА

Зазвичай одну частинку від іншої можна відрізнити за їхніми траєкторіями руху. Проте в квантовій теорії маємо траєкторії не частинок, а їх квантових пакетів, які розпливаються з часом. Якщо області з ненульовими значеннями хвильових функцій двох частинок перекриваються, то частинки не можна розрізнити. У класичній межі функції, якими описують стани частинок, перетворюються на вузькі пакети, що не перекриваються.

Розглянемо хвильову функцію двох частинок  $\psi(x_1, x_2)$ . У симетризованій формі вона має вигляд

$$\psi(x_1, x_2) \pm \psi(x_2, x_1)$$

(знак «+» у разі симетричної функції, знак «-» — для антисиметричної). Щільність імовірності

$$\begin{aligned} & |\psi(x_1, x_2) \pm \psi(x_2, x_1)|^2 = \\ & = |\psi(x_1, x_2)|^2 + |\psi(x_2, x_1)|^2 \pm 2 \operatorname{Re}(\psi(x_1, x_2)\psi^*(x_2, x_1)). \end{aligned} \quad (45.1)$$

Нехай функція  $\psi(x_1, x_2)$  перетворюється на нуль, коли координата  $x_1$  виходить за межі області  $A$  — локалізації першої частинки, або коли координата  $x_2$  виходить за межі області  $B$  — локалізації другої частинки, і нехай області  $A$  і  $B$  не перекриваються (рис. 24). У цьому разі інтерференційний член  $2 \operatorname{Re}(\psi(x_1, x_2)\psi^*(x_2, x_1))$  дорівнює нулю й щільність

імовірності така, що частинки можна відрізнити. Тоді

$$|\psi(x_1, x_2) \pm \psi(x_2, x_1)|^2 = |\psi(x_1, x_2)|^2 + |\psi(x_2, x_1)|^2.$$

Це співвідношення можна розглядати як класичну межу.

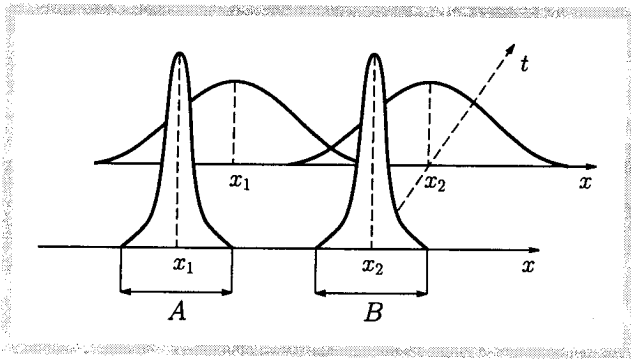


Рис. 24

Якщо хвильові функції перекриваються або перекриваються області  $A$  і  $B$ , то обмінна густина  $\text{Re}(\psi(x_1, x_2)\psi^*(x_2, x_1))$  (інтерференційний член) стає ненульовою, і траєкторії окремих частинок виділити не вдається.

Принципова відмінність квантової імовірності від класичної статистичної імовірності полягає в наявності у формулі (45.1) інтерференційного доданка  $2 \text{Re}(\psi(x_1, x_2)\psi^*(x_2, x_1))$ .

## 46

### ОБМІННЕ ВИРОДЖЕННЯ

Припустимо, що в розглядуваній системі  $N$  тотожних частинок взаємодія між частинками не залежить від їх спіну. Отже, в гамільтоніані системи немає спінових змінних. Проте хвильова функція має бути функцією як координат, так і спінів частинок. Випадок цікавий і поширений. Вивчимо вплив спіну на стани таких систем тотожних частинок. Оскільки в гамільтоніані немає спінових змінних, симетризовану хвильову функцію можна зобразити у формі добутку симетризованих координатної та спінової функцій.

Так, для антисиметричної функції  $N$  частинок матимемо

$$\psi^a(x_1, \dots, x_N) = \varphi^s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \chi^a(\sigma_1, \dots, \sigma_N) \quad (46.1)$$

або

$$\psi^a(x_1, \dots, x_N) = \varphi^a(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \chi^s(\sigma_1, \dots, \sigma_N), \quad (46.2)$$

де  $\varphi^s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  — симетрична, а  $\varphi^a(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  — антисиметрична координатні складові частини хвильових функцій;  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$  — координати частинок;  $\chi^a(\sigma_1, \dots, \sigma_N)$  — антисиметрична,  $\chi^s(\sigma_1, \dots, \sigma_N)$  — симетрична спінові частини хвильових функцій;  $\sigma_1, \dots, \sigma_N$  — значення проекцій спінів частинок.

Аналогічно для симетричної функції  $N$  частинок

$$\psi^s(x_1, \dots, x_N) = \varphi^s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \chi^s(\sigma_1, \dots, \sigma_N) \quad (46.3)$$

або

$$\psi^s(x_1, \dots, x_N) = \varphi^a(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \chi^a(\sigma_1, \dots, \sigma_N). \quad (46.4)$$

Спінові функції  $\chi^s$  та  $\chi^a$  є функціями системи частинок, що не взаємодіють за спінами (бо в гамільтоніані немає спінових змінних). Отже, вони будуються як лінійні симетризовані комбінації добутоків одночастинкових спінових функцій. Таких лінійних комбінацій може бути багато. У зв'язку з цим, наприклад, функція  $\psi^a(x_1, \dots, x_N)$  при одній і тій самій координатній частині  $\varphi^a(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  може мати кілька симетричних спінових функцій.

Для наочності розглянемо випадок двох тотожних частинок зі спінами  $s$ . Оскільки для кожної частинки є  $2s + 1$  спінових станів, а отже, й  $2s + 1$  спінових функцій, то для двох частинок буде всього  $(2s + 1)^2$  станів і функцій, кожна з яких утворюється від перемножування спінових функцій окремих частинок. Замість цих добутоків можна скористатись їх незалежними лінійними комбінаціями, число яких також дорівнює  $(2s + 1)^2$ . Ці лінійні комбінації зручно розбити на три класи. До першого класу належать функції з однаковим значенням проекції спіну. Таких функцій буде  $2s + 1$ . Вони мають форму  $\langle \sigma_1 | m_s \rangle \langle \sigma_2 | m_s \rangle$ , що є симетричною функцією для двох однакових спінових станів  $m_s$ . До другого класу входять симетричні суми добутоків

$$\langle \sigma_1 | m_{s_1} \rangle \langle \sigma_2 | m_{s_2} \rangle + \langle \sigma_2 | m_{s_1} \rangle \langle \sigma_1 | m_{s_2} \rangle,$$

а до третього — антисиметричні суми добутоків

$$\langle \sigma_1 | m_{s_1} \rangle \langle \sigma_2 | m_{s_2} \rangle - \langle \sigma_2 | m_{s_1} \rangle \langle \sigma_1 | m_{s_2} \rangle.$$

Кожний із двох останніх класів має по  $s(2s+1)$  функцій. Функції першого та другого класів — симетричні, функції третього — антисиметричні.

Таким чином, для системи двох тотожних частинок серед  $(2s+1)^2$  можливих симетризованих спінових функцій  $(s+1)(2s+1)$  функцій — симетричні й  $s(2s+1)$  функцій — антисиметричні.

*Виродження за спіновими станами, спричинене відсутністю спінових змінних у гамільтоніані, називають обмінним виродженням.*

Розглянемо спінові функції двох електронів. Усього матимемо  $(2\frac{1}{2}+1)^2 = 2^2 = 4$  симетризованих функцій, з яких три  $((1+\frac{1}{2})(2\frac{1}{2}+1))$  будуть симетричними, а одна  $(\frac{1}{2}(2\frac{1}{2}+1))$  — антисиметричною. Функції першого класу складаються з двох добутків

$$\begin{aligned} \left\langle \sigma_1 \left| \frac{1}{2} \right\rangle \left\langle \sigma_2 \left| \frac{1}{2} \right\rangle \right. &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (\hbar, 2\hbar^2); \\ \left\langle \sigma_1 \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \left\langle \sigma_2 \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \right. &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (-\hbar, 2\hbar^2). \end{aligned}$$

Є одна функція другого класу

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \left\langle \sigma_1 \left| \frac{1}{2} \right\rangle \left\langle \sigma_2 \left| -\frac{1}{2} \right\rangle + \left\langle \sigma_2 \left| \frac{1}{2} \right\rangle \left\langle \sigma_1 \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \right] \right., \quad (0, 2\hbar^2)$$

й одна антисиметрична функція — третього класу

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \left\langle \sigma_1 \left| \frac{1}{2} \right\rangle \left\langle \sigma_2 \left| -\frac{1}{2} \right\rangle - \left\langle \sigma_1 \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \left\langle \sigma_2 \left| \frac{1}{2} \right\rangle \right] \right., \quad (0, 0).$$

Отже, для двох електронів кратність обмінного виродження дорівнює чотирьом. Згадані чотири функції — власні функції операторів  $\hat{S}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}$  і  $\hat{S}^2 = (\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2$  і, як легко переконалися безпосередньою дією, відповідають власним значенням оператора  $\hat{S}_z$ :  $\hbar, -\hbar, 0$  і власним значенням оператора  $\hat{S}^2$ :  $2\hbar^2, 2\hbar^2, 2\hbar^2, 0$  (відповідні власні значення записано в дужках біля кожної функції). Симетричні спінові стани двох електронів утворюють триплет. Йому відповідають значення повного спіну  $\hbar$  і три різні проекції з власними значеннями  $m_s = 1; 0; -1$ . Антисиметричний спіновий стан — синглетний.

Для визначення спінових функцій трьох і більше електронів зручно скористатися схемами Юнга. Спінові функції окремих частинок символічно позначають клітинками. Число клітинок збігається з числом електронів. Клітинки, розміщені в одному рядку, означають стани з паралельними спінами. В схемах Юнга для електронів буде два рядки.

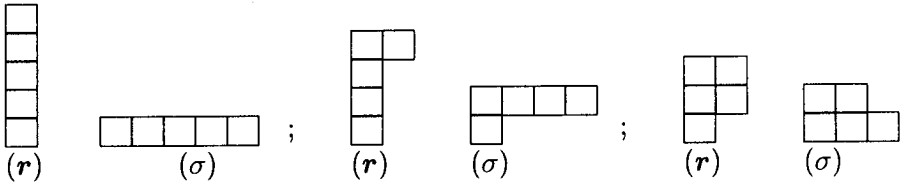


Схема  $\begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline \square & \square & \square & \square & \square \\ \hline \end{array}$  означає спінові стани п'яти електронів із паралельно розміщеними спінами, а схема  $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \square & \square & \square & \square \\ \hline \square & & & \\ \hline \end{array}$  описує стан, в якому чотири спіни напрямлені паралельно, а один — протилежно до них. Сумарний спін у станах, зображених першою схемою, дорівнює  $\frac{5}{2}\hbar$ ; їй відповідають шість різних функцій, тому є шість різних проєкцій спіну

$$-\frac{5}{2} \leq m_s \leq \frac{5}{2}.$$

У стані, що описується другою схемою, сумарний спін дорівнює  $\frac{3}{2}\hbar$ ; ця схема відповідає чотирьом різним станам. Крім названих, можуть бути ще тільки такі спінові стани п'яти електронів:  $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \square & \square & \\ \hline \end{array}$ .

Для системи електронів симетрія координатної функції має бути протилежною до симетрії спінової функції, щоб добуток їх був антисиметричним. Це знову-таки зручно й просто зображати символічно схемами Юнга. Наприклад, повна функція для станів із п'яти електронів матиме такі схеми Юнга:



Перша схема стосується функції від усіх координат частинки ( $\mathbf{r}$ ), друга — спінових змінних ( $\sigma$ ).

47

АТОМ ГЕЛІЮ

Розглянемо стани двох електронів у атомі гелію (He). Гамільтоніан системи запишемо у вигляді

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad (47.1)$$

де  $\mathbf{r}_1$  і  $\mathbf{r}_2$  — радіуси-вектори відповідно першого та другого електронів;  $Z$  — заряд ядра. Для атома гелію  $Z = 2$ . У гамільтоніані спінових

змінних немає. Хвильову функцію можна зобразити у вигляді добутку координатної та спінової функцій. У цілому хвильова функція має бути антисиметричною. Запишемо рівняння Шредінгера

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \langle x_1, x_2 | E \rangle^a = E \langle x_1, x_2 | E \rangle^a \quad (47.2)$$

і власну функцію

$$\langle x_1, x_2 | E \rangle^a = (\langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | E \rangle \langle \sigma_1, \sigma_2 | m_s \rangle)^a, \quad (47.3)$$

де  $\langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | E \rangle$  і  $\langle \sigma_1, \sigma_2 | m_s \rangle$  — відповідно координатна й спінова частини хвильової функції,  $m_s$  — сумарне значення проєкцій спінів обох електронів.

Унаслідок обмінного виродження маємо три стани з паралельними спінами електронів і один стан зі спінами, напрямленими протилежно. В результаті для хвильової функції дістанемо такі чотири антисиметричні форми:

$$\langle x_1, x_2 | E \rangle^a = \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | E \rangle^s \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array} \quad (47.4)$$

зі симетричною координатною частиною й антисиметричною спіною

$$\begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \downarrow \\ \hline \end{array} - \begin{array}{|c|} \hline \downarrow \uparrow \\ \hline \end{array} \right\},$$

де

$$\begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline 0 \\ \hline \end{array} \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{array}{|c|} \hline 0 \\ \hline \downarrow \\ \hline \end{array} \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

і три функції, які символічно запишемо за допомогою схеми Юнга,

$$\langle x_1, x_2 | E \rangle^a = \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | E \rangle^a \begin{array}{|c|} \hline \square \square \\ \hline \end{array}, \quad (47.5)$$

з антисиметричною координатною частиною й симетричною спіною. Схема  $\begin{array}{|c|} \hline \square \square \\ \hline \end{array}$  може означати довільну з трьох можливих симетричних спінових функцій

$$\begin{array}{|c|} \hline \square \square \\ \hline \end{array} = \begin{cases} \begin{array}{|c|} \hline \downarrow \downarrow \\ \hline \end{array} \\ \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \uparrow \\ \hline \end{array} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \downarrow \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|} \hline \downarrow \uparrow \\ \hline \end{array} \right). \end{cases}$$

Усі наведені тут чотири функції — це власні функції оператора квадрата сумарного спіну  $\hat{S}^2 = (\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2 = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\hat{S}_1\hat{S}_2$  для власних значень відповідно  $0, 2\hbar^2, 2\hbar^2, 2\hbar^2$  та оператора  $\hat{S}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}$  для власних значень  $0, -\hbar, \hbar, 0$ .

Функції (47.4) і (47.5) описують дві різновидності гелію: парагелій, електрони якого мають стани (47.4), та ортогелій, в якого спіни електронів напрямлені паралельно і електрони мають стани (47.5). Дипольні переходи між обома станами заборонені, оскільки матричний елемент дипольного моменту між станами  $\langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | E \rangle^s$  і  $\langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | E \rangle^a$  дорівнює нулю:

$$\iint \langle E | \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \rangle^s (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2) \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | E \rangle^a d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = 0.$$

Справді, якщо під інтегралом перепозначити координати  $\mathbf{r}_1$  і  $\mathbf{r}_2$ , то, з одного боку, інтеграл від цього не повинен залежати, а з іншого — антисиметрична функція змінює знак на протилежний. Тому інтеграл дорівнюватиме нулю. Це означає, що стани орто- й парагелію будуть квазістаціонарними. Пара- й ортогелій вважаються двома модифікаціями гелію.

Розглянемо власні функції та власні значення електронних станів у пара- й ортогелію. В рівнянні Шредингера

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | E \rangle^{(s)} = E^{(s)} \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | E \rangle^{(s)} \quad (47.6)$$

змінні  $\mathbf{r}_1$  і  $\mathbf{r}_2$  не відокремлюються, бо в гамільтоніані є доданок  $\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$ , що описує взаємодію між електронами, в якому не можна відділити  $\mathbf{r}_1$  від  $\mathbf{r}_2$ . Внаслідок цього рівняння можна розв'язати лише наближено. Скористаємося тут спершу теорією збурень, хоча наперед зрозуміло, що взаємодія між електронами не є малою порівняно з іншими складовими в гамільтоніані. Результати матимуть якісну цінність.

Запишемо гамільтоніан у такому вигляді:

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \hat{H}^0(\mathbf{r}_1) + \hat{H}^0(\mathbf{r}_2) + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad (47.7)$$

де  $\hat{H}^0(\mathbf{r}_i)$  — гамільтоніан відносного руху електрона в полі ядра із зарядом  $Ze$ ,

$$\hat{H}^0(\mathbf{r}_1) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{Ze^2}{r_1}. \quad (47.8)$$

Доданок  $\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$  у рівнянні (47.7) трактуємо як збурення. В нульовому наближенні змінні відокремлюються:

$$(\hat{H}^0(\mathbf{r}_1) + \hat{H}^0(\mathbf{r}_2))\langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | E^{(0)} \rangle = E^{(0)} \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | E^{(0)} \rangle. \quad (47.9)$$

Рівняння розкладається на два, кожне з яких описує рух електрона в полі ядра. Хвильову функцію запишемо у вигляді добутку:

$$\langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | E^{(0)} \rangle = \langle \mathbf{r}_1 | n_1, l_1, m_{l_1} \rangle \langle \mathbf{r}_2 | n_2, l_2, m_{l_2} \rangle, \quad (47.10)$$

а енергію (в Ry) так:

$$E^{(0)} = E_{n_1} + E_{n_2} = -Z^2 \left\{ \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right\}. \quad (47.11)$$

Тут  $n_1$  і  $n_2$  — головні,  $l_1$  і  $l_2$  — орбітальні,  $m_{l_1}$  і  $m_{l_2}$  — магнітні квантові числа. Симетризуємо розв'язок (47.10).

• **Парагелій.** Для парагелію треба мати симетричну функцію, яка залежить від координат. Нехай в основному стані

$$\langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | E_{1,1}^{(0)} \rangle^s = \langle \mathbf{r}_1 | 100 \rangle \langle \mathbf{r}_2 | 100 \rangle, \quad (47.12)$$

або скорочено  $\langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | 1s, 1s \rangle$ . Відповідно до виразу (47.11) власне значення (в Ry)

$$E_{1,1}^{(0)} = -2Z^2. \quad (47.13)$$

Визначимо поправки до енергії в основному стані парагелію. За правилами теорії збурень,  $E_{1,1}^{(0)}$  дорівнює діагональному матричному елементові збурення:

$$E_{1,1}^{(0)} = \langle 1s, 1s | \left. \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| 1s, 1s \rangle. \quad (47.14)$$

Для обчислення його підставимо явні значення хвильових функцій:

$$\langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | 1s, 1s \rangle = \langle \mathbf{r}_1 | 100 \rangle \langle \mathbf{r}_2 | 100 \rangle = \frac{1}{\pi} \left( \frac{Z}{a_B} \right)^3 e^{-\frac{Z(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)}{a_B}}, \quad (47.15)$$

а для  $\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$  скористаємося розвиненням у ряд за поліномами Лежандра:

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \begin{cases} \frac{4\pi}{r_1} \sum_l \frac{1}{2l+1} \left( \frac{r_2}{r_1} \right)^l P_l(\cos \theta), & r_2 < r_1; \\ \frac{4\pi}{r_2} \sum_l \frac{1}{2l+1} \left( \frac{r_1}{r_2} \right)^l P_l(\cos \theta), & r_1 < r_2, \end{cases} \quad (47.16)$$

де  $\theta$  — полярний кут радіуса-вектора  $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ , а  $\theta_1, \varphi_1$  та  $\theta_2, \varphi_2$  — полярні кути векторів  $\mathbf{r}_1$  і  $\mathbf{r}_2$  відповідно (рис. 25). Подібно до того, як за

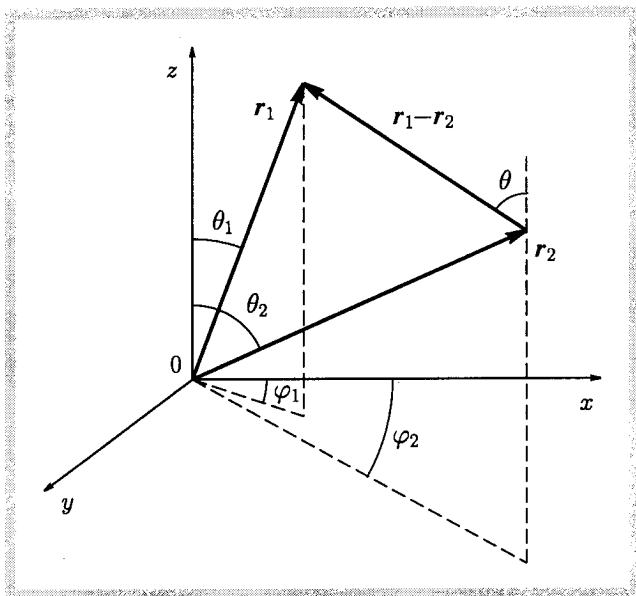


Рис. 25

теоремою додавання

$$\cos \theta = \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2),$$

так і поліноми Лежандра можемо розвинути в ряди

$$P_l(\cos \theta) = P_l(\cos \theta_1)P_l(\cos \theta_2) + 2 \sum_{m=-1}^l \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(\cos \theta_1)P_l^m(\cos \theta_2) \cos(m(\varphi_1 - \varphi_2)). \quad (47.17)$$

Підставляємо (47.15), (47.16) і (47.17) в (47.14) під інтеграл. Інтегруємо спочатку по кутах  $\theta_1, \varphi_1, \theta_2, \varphi_2$ . Оскільки  $P_0(\theta) = 1/4\pi$  і через ортогональність інтеграли від усіх  $P_l^m$  з  $l \neq 0$  дорівнюватимуть нулю, а інтеграл

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} P_0(\cos \theta) \sin \theta \, d\theta \, d\varphi = 1.$$

Таким чином, інтеграл (47.14) можна звести до суми двох інтегралів по  $r_1$  і по  $r_2$ :

$$\langle 1s, 1s | \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | 1s, 1s \rangle = \frac{4e^2}{\pi} \left( \frac{Z}{a_B} \right)^6 \left[ \int_0^\infty \int_0^{r_1} e^{-\frac{2Z}{a_B}(r_1+r_2)} r_1 r_2^3 dr_2 dr_1 + \int_0^\infty \int_{r_1}^\infty e^{-\frac{2Z}{a_B}(r_1+r_2)} r_1^3 r_2 dr_2 dr_1 \right].$$

Обчисливши інтеграли, знаходимо

$$E_{1,1}^{(1)} = \frac{5 Z e^2}{8 a_B}.$$

Отже, з точністю до першого порядку теорії збурень

$$E_{1,1} = -\frac{Z^2 e^2}{a_B} + \frac{5 Z e^2}{8 a_B}. \quad (47.18)$$

Енергія іонізації паргелію, яка відповідає енергії (47.18), становить

$$I_{\text{He}} = -\frac{Z^2 e^2}{2a_B} + \frac{Z^2 e^2}{a_B} - \frac{5 Z e^2}{8 a_B} = \frac{Z e^2}{2a_B} \left( Z - \frac{5}{4} \right).$$

Для  $Z = 2$  енергія іонізації становитиме

$$I_{\text{He}} = 0,75 \frac{e^2}{a_B}. \quad (47.19)$$

Експериментальне значення  $I_{\text{He}}^{\text{експ}} = 0,9 \frac{e^2}{a_B}$ . Така неузгодженість свідчить про незастосовність теорії збурень. Використавши для оцінки енергій варіаційний метод, побачимо, що результати будуть кращими.

Збуджені стани паргелію для гамільтоніана  $\hat{H}_0$  будуватимуться у формі симетричних лінійних комбінацій добутків водневоподібних функцій  $\langle \mathbf{r}_1 | n_1, l_1, m_{l_1} \rangle \langle \mathbf{r}_2 | n_2, l_2, m_{l_2} \rangle$ . Зокрема, наступний після  $|1s, 1s\rangle$  стан паргелію матиме таку хвильову функцію в координатному зображенні:

$$\langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | E_{1,2}^{(0)} \rangle^s = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \langle \mathbf{r}_1 | 100 \rangle \langle \mathbf{r}_2 | 2l_2, m_{l_2} \rangle + \langle \mathbf{r}_2 | 100 \rangle \langle \mathbf{r}_1 | 2l_2, m_{l_2} \rangle \}. \quad (47.20)$$

Повна хвильова функція

$$\langle x_1, x_2 | E_{1,2}^{(0)} \rangle = \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | E_{1,2}^{(0)} \rangle^s \begin{bmatrix} \square \\ \square \end{bmatrix}.$$

Енергія нульового наближення згідно з (47.11) становитиме

$$E_{1,2}^{(0)} = -\frac{Z^2 e^2}{2a_B} \left(1 + \frac{1}{4}\right) = -\frac{5}{2} \frac{e^2}{a_B}.$$

Різниця енергій

$$E_{1,2}^{(0)} - E_{1,1}^{(0)} = \frac{e^2}{a_B} \left(4 - \frac{5}{2}\right) = \frac{3}{2} \frac{e^2}{a_B},$$

а з (47.18) випливає, що

$$E_{1,2}^{(0)} - E_{1,1}^{(1)} = \frac{e^2}{a_B} \left(\frac{3}{2} - \frac{5}{4}\right) = \frac{1}{4} \frac{e^2}{a_B}.$$

Водночас енергія іонізації парабелію дорівнює  $0,9 \frac{e^2}{a_B}$ . Отже, опис (47.20) є допустимим до розгляду. Нижче подамо результат точнішого розрахунку енергії  $E_{1,2}^{(0)}$ .

Оцінюючи енергії, побачимо, що застосування добутків

$$\langle \mathbf{r}_1 | n_1, l_1, m_{l_1} \rangle \langle \mathbf{r}_2 | n_2, l_2, m_{l_2} \rangle$$

при  $n_1 > 1$  і  $n_2 > 1$  для побудови власних функцій парабелію й ортобелію не виправдане, бо відстань між нульовим і відповідним збудженим рівнями перевищуватиме енергію іонізації.

Зауважимо, що в загальному випадку збуджені стани парабелію для гамільтоніана  $\hat{H}_0$  будуються з таких добутків, у яких одна з водневих функцій є функцією  $|1s\rangle$ . Це впливає з того, що енергія  $E^{(0)}$ , яка відповідає стану  $|n_1, l_1, m_{l_1}\rangle |n_2, l_2, m_{l_2}\rangle$ , за одночасної умови  $n_1 > 1$  і  $n_2 > 1$  буде

$$E_{n_1, n_2}^{(0)} = -\frac{Z^2 e^2}{2a_B} \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2}\right). \quad (47.21)$$

Зокрема, коли  $n_1 = n_2 = 2$ , то енергія  $E_{2,2}^{(0)} = -\frac{1}{2} \frac{2e^2}{a_B}$  і відстань  $E_{2,2}^{(0)} - E_{1,1}^{(0)} = \frac{3e^2}{a_B}$ , що значно більше за енергію іонізації.

• **Ортогелій. Стан**

$$\begin{aligned} \langle x_1, x_2 | E_{1,2}^{(0)} \rangle^a &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle \mathbf{r}_1 | 100 \rangle \langle \mathbf{r}_2 | 2l_2, m_{l_2} \rangle - \\ &- \langle \mathbf{r}_2 | 100 \rangle \langle \mathbf{r}_1 | 2l_2, m_{l_2} \rangle) \square \square \end{aligned} \quad (47.22)$$

буде основним станом ортогелію для гамільтоніана  $\hat{H}_0$ . Скориставшись теорією збурень, знайдемо значення енергії в станах

$$\langle x_1, x_2 | E_{1,2}^{(0)} \rangle^a \quad \text{і} \quad \langle x_1, x_2 | E_{1,2}^{(0)} \rangle^s.$$

У нульовому наближенні обом станам відповідає енергія

$$E_{1,2}^{(0)} = -\frac{Z^2 e^2}{2a_B} \left(1 + \frac{1}{4}\right),$$

яка при  $Z = 2$

$$E_{1,2}^{(0)} = -\frac{5}{2} \frac{e^2}{a_B}. \quad (47.23)$$

Поправка в першому порядку теорії збурень

$$\begin{aligned} \Delta E^{(\pm)} = & \frac{1}{2} \iint \{ \langle 100 | \mathbf{r}_1 \rangle \langle 2l_2, m_{l_2} | \mathbf{r}_2 \rangle \pm \langle 100 | \mathbf{r}_2 \rangle \langle 2l_2, m_{l_2} | \mathbf{r}_1 \rangle \} \times \\ & \times \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \{ \langle \mathbf{r}_1 | 100 \rangle \langle \mathbf{r}_2 | 2l_2, m_{l_2} \rangle \pm \langle \mathbf{r}_2 | 100 \rangle \langle \mathbf{r}_1 | 2l_2, m_{l_2} \rangle \} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \end{aligned} \quad (47.24)$$

де індекс (+) відповідає симетричним станам, а індекс (-) — антисиметричним. Оскільки  $\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|}$ , то

$$\Delta E^{(\pm)} = K \pm A. \quad (47.25)$$

Тут  $K$  — поправка на електростатичну взаємодію,

$$K = \iint \frac{\rho_{100}(\mathbf{r}_1) \rho_{2l_2 m_{l_2}}(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (47.26)$$

де  $\rho_{100}(\mathbf{r}_1)$  і  $\rho_{2l_2 m_{l_2}}(\mathbf{r}_2)$  — розподіл електронної густини в станах  $|100\rangle$  і  $|2l_2, m_{l_2}\rangle$  відповідно,

$$\begin{aligned} \rho_{100}(\mathbf{r}_1) &= |\langle \mathbf{r}_1 | 100 \rangle|^2, \\ \rho_{2l_2 m_{l_2}}(\mathbf{r}_2) &= |\langle \mathbf{r}_2 | 2l_2, m_{l_2} \rangle|^2; \end{aligned} \quad (47.27)$$

$A$  — поправка на обмінну взаємодію,

$$A = \iint \frac{\rho_{100, 2l_2 m_{l_2}}(\mathbf{r}_1) \rho_{2l_2 m_{l_2}, 100}(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (47.28)$$



Функція

$$\rho_{100,2l_2m_{l_2}}(\mathbf{r}_1) = \langle 100 | \mathbf{r}_1 \rangle \langle \mathbf{r}_1 | 2l_2, m_{l_2} \rangle \quad (47.29)$$

описує обмінну густину розподілу заряду. Якщо поправка  $K$  на електростатичну взаємодію має аналогію в класичній теорії, то обмінна взаємодія  $A$ , що описується інтегралом (47.28), є специфічним породженням квантової теорії систем тотожних частинок.

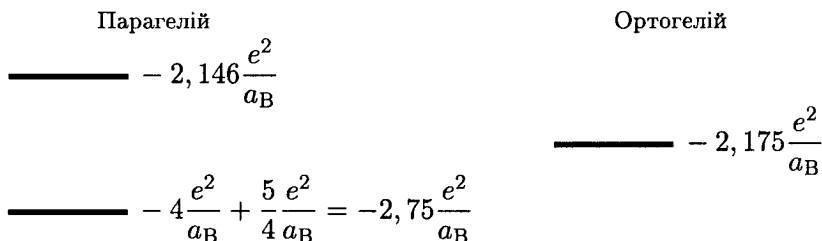
Для обчислення інтегралів (47.26) і (47.28) у стані  $|1s, 2s\rangle$  доцільно скористатися розвиненням функції  $\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$  за поліномами Лежандра подібно до того, як це було зроблено в (47.16), і перейти до сферичної системи координат —  $d\mathbf{r}_1 = r_1^2 \sin \theta_1 dr_1 d\theta_1 d\varphi_1$ ;  $d\mathbf{r}_2 = r_2^2 \sin \theta_2 dr_2 d\theta_2 d\varphi_2$ :

$$\frac{1}{r_{12}} = \begin{cases} \frac{4\pi}{r_1} \sum_{l,m_l} \frac{1}{2l+1} \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^l Y_{lm_l}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{lm_l}(\theta_2, \varphi_2), & r_2 < r_1; \\ \frac{4\pi}{r_2} \sum_{l,m_l} \frac{1}{2l+1} \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^l Y_{lm_l}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{lm_l}(\theta_2, \varphi_2), & r_1 < r_2. \end{cases}$$

Інтеграли по  $\varphi_1$  і  $\varphi_2$  виділяють тільки  $m_l = 0$ , а інтеграли по  $\theta_1$  та  $\theta_2$  — тільки  $l_1 = l_2 = 0$ . У результаті для гелію ( $Z = 2$ ) дістанемо

$$E^{(+)} = -2,146 \frac{e^2}{a_B}; \quad E^{(-)} = -2,175 \frac{e^2}{a_B}.$$

Схема розміщення енергетичних рівнів для пара- й ортогелію, визначених за теорією збурень, така:



## ВАРІАЦІЙНИЙ МЕТОД

Одним із найпоширеніших наближених методів у теорії багатьох частинок є варіаційний метод. Хвильову функцію системи й власне значення енергії визначають із варіаційного принципу

$$\delta \int \psi^*(x) \hat{H} \psi(x) dx = 0, \quad (48.1)$$

де  $\hat{H}$  — гамільтоніан системи, а  $\psi(x)$  — пробна нормована функція

$$\int \psi^*(x) \psi(x) dx = 1. \quad (48.2)$$

Тут  $dx$  — елемент об'єму в конфігураційному просторі.

Справедливість варіаційного принципу в квантовій механіці базується на тому, що для довільної функції  $\psi$  має місце нерівність

$$\int \psi^*(x) \hat{H} \psi(x) dx \geq E_0, \quad (48.3)$$

де  $E_0$  — найменше власне значення гамільтоніана  $\hat{H}$ . Дійсно, нехай  $\langle x | E_i \rangle$  є системою власних функцій  $\hat{H}$ . Завдяки повноті системи маємо

$$\psi(x) = \sum_i C_i \langle x | E_i \rangle,$$

де  $C_i$  — нормована хвильова функція в енергетичному зображенні. Підставивши цей розклад під інтеграл (48.3), дістанемо

$$\int \psi^*(x) \hat{H} \psi(x) dx = \sum_i |C_i|^2 E_i \geq E_0 \sum_i |C_i|^2 = E_0.$$

Отже, яка б не була функція  $\psi(x)$ , середнє значення гамільтоніана, знайдене для неї, не буде меншим за енергію основного стану.

Успіх варіаційного методу залежить від удалого вибору початкової форми пробної функції. Наприклад, розглянемо атом гелію. Візьмемо пробну функцію у вигляді

$$\psi_\beta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\pi} \left( \frac{\beta}{a_B} \right)^3 \exp \left( -\frac{\beta(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)}{a_B} \right). \quad (48.4)$$

Вона відрізняється від добутку

$$\langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | E_{1,1} \rangle \equiv \langle \mathbf{r}_1 | 1s \rangle \langle \mathbf{r}_2 | 1s \rangle = \frac{1}{\pi} \left( \frac{Z}{a_B} \right)^3 \exp \left( -\frac{Z(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)}{a_B} \right) \quad (48.5)$$

тим, що замість  $Z$  стоїть варіаційний параметр  $\beta$ . Підставивши в рівність (48.1) замість гамільтоніана  $\hat{H}$  гамільтоніан електронів у атомі гелію, а замість  $\psi$  — функцію  $\psi_\beta$ , задану співвідношенням (48.4), матимемо такі інтеграли для середньої енергії:

$$\begin{aligned} \langle \beta | \hat{H} | \beta \rangle &= \frac{1}{\pi^2} \left( \frac{\beta}{a_B} \right)^6 \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \exp \left( -\frac{\beta(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)}{a_B} \right) \times \\ &\times \left( -\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) - Ze^2 \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + e^2 \frac{1}{r_{12}} \right) \exp \left( -\frac{\beta(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)}{a_B} \right). \end{aligned} \quad (48.6)$$

Для обчислення інтеграла перейдемо до сферичної системи координат. Використаємо вираз радіальної складової операторів  $\Delta_1 + \Delta_2$ . Після нескладних розрахунків дістанемо

$$\langle \beta | \hat{H} | \beta \rangle = \frac{e^2}{a_B} \left\{ \beta^2 - 2Z\beta + \frac{5}{8}\beta \right\}. \quad (48.7)$$

З умови екстремуму

$$\frac{d\langle \beta | \hat{H} | \beta \rangle}{d\beta} = 0$$

матимемо  $\beta = Z - \frac{5}{16}$ . Відповідне мінімальне значення  $\langle \beta | \hat{H} | \beta \rangle$  енергії основного стану

$$\min \langle \beta | \hat{H} | \beta \rangle = -\frac{e^2}{a_B} \left\{ Z^2 - \frac{5}{8}Z + \frac{25}{256} \right\} = -\frac{e^2}{a_B} \left( Z - \frac{5}{16} \right)^2. \quad (48.8)$$

Величину  $Z^* = Z - 5/16$  трактуватимемо як ефективний заряд ядра в атомі гелію в основному стані. Енергія іонізації, яка утворюється,

$$E_{\text{іон}} = -\frac{Z^2 e^2}{2a_B} + \frac{(Z - 5/16)^2 e^2}{a_B} = \frac{e^2}{a_B} \left\{ \frac{Z^2}{2} - \frac{5}{8}Z + \frac{25}{256} \right\}.$$

Для гелію  $Z = 2$ , отже,

$$E = \frac{e^2}{a_B} \left( \frac{3}{4} + \frac{25}{256} \right) = 0,85 \frac{e^2}{a_B}.$$

Перший доданок відповідає результату теорії збурень і для He дорівнює  $0,75 \frac{e^2}{a_B}$ . Другий доданок  $\sim 0,1 \frac{e^2}{a_B}$  — це варіаційна поправка. Як видно, елементарний варіаційний розрахунок дає набагато кращі результати, ніж за теорією збурень.

## МЕТОД ХАРТРИ—ФОКА

Варіаційний метод Хартрі—Фока використовують для опису об'єктів, що складаються з багатьох тотожних частинок, наприклад, для опису станів електронів у багатоелектронних атомах, молекулах чи електронів у металах тощо. Цей метод іще називають *методом самоогодженого поля*, бо його мета — визначити не лише хвильову функцію одночастинкового стану, а й потенціальну енергію ефективного поля, яке діє на окрему частинку в системі багатьох частинок.

Розглянемо систему  $N$  тотожних частинок, наприклад електронів. Гамільтоніан системи

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \quad (49.1)$$

де  $\hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_i + U(r_i)$  — гамільтоніан  $i$ -ї частинки;  $\mu$  — зведена маса частинки;  $U(r_i)$  — потенціальна енергія частинки в зовнішньому полі.

Зокрема, для електрона в атомі  $U(r_i) = -\frac{Ze^2}{r_i}$ , де  $Ze$  — заряд ядра атома. Величина  $\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$  — потенціальна енергія взаємодії між парою частинок, розташованих у точках  $\mathbf{r}_i$  і  $\mathbf{r}_j$ . У випадку електронів

$\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$  — кулонівська енергія відштовхування.

Оберемо певну пробну систему одночастинкових функцій  $\{\Psi_{f_i}(x_i)\}$ , близьку до стану окремої частинки. Індекс  $f_i$  означає набір чотирьох квантових чисел, наприклад,  $f_i = n_i, l_i, m_{l_i}, m_{s_i}$  — коли маємо справу з електронами в атомі, або  $f_i = k_{x_i}, k_{y_i}, k_{z_i}, m_{s_i}$  — для електронів провідності в металі тощо. Функції  $\Psi_{f_i}(x_i)$  задовольняють умови ортонормованості:

$$\int \Psi_{f_i}^*(x_i) \Psi_{f_j}(x_i) dx_i = \delta_{f_i f_j}, \quad (49.2)$$

де  $\int dx_i$  — інтеграл по координатах  $\int dr_i$  і підсумовування по спінових станах частинки.

Запишемо добуток із  $N$  одночастинкових функцій:

$$\Psi_{f_1}(x_1) \Psi_{f_2}(x_2) \dots \Psi_{f_N}(x_N). \quad (49.3)$$

Взявши до уваги тотожність частинок, утворимо відповідно симетризовану функцію. Антисиметрична функція має вигляд

$$\Psi_{f_1, \dots, f_N}^a(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{(p)} (-1)^p \hat{P} \Psi_{f_1}(x_1) \dots \Psi_{f_N}(x_N). \quad (49.4)$$

У разі симетричної хвильової функції матимемо

$$\Psi_{f_1, \dots, f_N}^s(x_1, \dots, x_N) = \prod_{i=1}^N \frac{\sqrt{n_{f_i}!}}{N!} \sum_{(p)} \hat{P} \Psi_{f_1}(x_1) \dots \Psi_{f_N}(x_N). \quad (49.5)$$

Запишемо середнє значення гамільтоніана

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle &= \int \left\{ \Psi_{f_1, \dots, f_N}^{(s)}^*(x_1, \dots, x_N) \times \right. \\ &\times \left[ \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right] \times \\ &\left. \times \Psi_{f_1, \dots, f_N}^{(s)}(x_1, \dots, x_N) \right\} dx_1 \dots dx_N. \end{aligned} \quad (49.6)$$

Підставимо замість  $\Psi_{f_1, \dots, f_N}^{(s)}(x_1, \dots, x_N)$  вираз (49.4) або (49.5). Взявши до уваги умови ортонормованості (49.2), дістанемо

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle &= \sum_{i=1}^N \langle f_i | \hat{h} | f_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N [\langle f_i, f_j | \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) | f_j, f_i \rangle \pm \\ &\pm \langle f_i, f_j | \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) | f_i, f_j \rangle]. \end{aligned} \quad (49.7)$$

Матричні елементи

$$\langle f_i | \hat{h} | f_i \rangle = \int \Psi_{f_i}^*(x) \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + U(r) \right] \Psi_{f_i}(x) dx \quad (49.8)$$

— це середнє значення одночастинкового гамільтоніана в пробному стані  $|f_i\rangle$ . У формулі (49.7) маємо  $N$  таких середніх за числом частинок у системі.

Матричні елементи

$$\begin{aligned} &\langle f_i, f_j | \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) | f_j, f_i \rangle = \\ &= \iint \Psi_{f_i}^*(x_i) \Psi_{f_j}^*(x_j) \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \Psi_{f_j}(x_j) \Psi_{f_i}(x_i) dx_i dx_j \end{aligned} \quad (49.9)$$

означають середню енергію взаємодії між парою частинок, одна з яких перебуває в стані  $|f_i\rangle$ , а інша — в стані  $|f_j\rangle$ . Формулу (49.9) можна записати ще в такому вигляді:

$$\langle f_i, f_j | \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) | f_j, f_i \rangle = \iint \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \rho_{f_i}(x_i) \rho_{f_j}(x_j) dx_i dx_j,$$

де  $\rho_{f_i}(x_i)$  — щільність імовірності розподілу частинки за координатами й спінами в пробному стані  $|f_i\rangle$ .

Нарешті, матричні елементи

$$\begin{aligned} & \langle f_i, f_j | \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) | f_i, f_j \rangle = \\ & = \iint \Psi_{f_i}^*(x_i) \Psi_{f_j}^*(x_j) \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \Psi_{f_i}(x_j) \Psi_{f_j}(x_i) dx_i dx_j \quad (49.10) \end{aligned}$$

мають зміст середньої енергії обмінної взаємодії частинок у станах  $|f_i\rangle$  і  $|f_j\rangle$ .

Функції  $\Psi_{f_i}(x_i)$  у виразах (49.3)—(49.5) — пробні. Їхній вигляд можна визначити з умови рівності нулю варіації функціонала  $\langle \hat{H} \rangle$ ,

$$\delta \langle \hat{H} \rangle = 0$$

за додаткової умови

$$\delta \int \Psi_{f_i}^*(x) \Psi_{f_i}(x) dx = 0.$$

Варіаційна похідна береться по дійсній та уявній частинах функції  $\Psi_{f_i}(x_i)$ . Замість цього можна брати варіацію по  $\Psi_{f_i}(x_i)$  і  $\Psi_{f_i}^*(x_i)$ , вважаючи, що вони не залежать одна від одної. У виразі

$$\sum_i \left[ \frac{\delta \langle \hat{H} \rangle}{\delta \Psi_{f_i}(x)} \delta \Psi_{f_i}(x) + \frac{\delta \langle \hat{H} \rangle}{\delta \Psi_{f_i}^*(x)} \delta \Psi_{f_i}^*(x) - \varepsilon_i (\delta \Psi_{f_i}^* \Psi_{f_i} + \Psi_{f_i}^* \delta \Psi_{f_i}) \right] = 0,$$

де  $\varepsilon_i$  — множник Лагранжа, прирівняємо до нуля коефіцієнти при варіаціях  $\delta \Psi_{f_i}^*$  і  $\delta \Psi_{f_i}$ . Дістанемо дві рівнозначні системи рівнянь. Візьмемо рівняння, що утворюються в результаті прирівнювання до нуля коефіцієнта при  $\delta \Psi_{f_i}^*$ . Матимемо таке рівняння для пробної функції однієї частинки:

$$\left( \hat{h}(\mathbf{r}) + \varphi(\mathbf{r}) \pm \Theta(\mathbf{r}) \right) \Psi_{f_i}(x) = \varepsilon_i \Psi_{f_i}(x). \quad (49.11)$$

Тут  $\hat{h}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta + U(\mathbf{r})$  — вихідний одночастинковий гамільтоніан, а

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{j \neq i} \int |\Psi_{f_j}(x')|^2 \Phi(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) dx' \quad (49.12)$$

— так званий *потенціал Хартрі*. Він має зміст енергії середнього поля, що діє з боку всіх частинок системи на виділену  $i$ -ту частинку. Величина

$$\Theta(\mathbf{r}) = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \int \Psi_{f_j}^*(x') \Phi(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \Psi_{f_i}(x') dx' \quad (49.13)$$

— *потенціал Фока*, або *потенціал обмінної взаємодії*. В ньому добуток  $\Psi_{f_j}^*(x') \Psi_{f_i}(x')$  має зміст обмінної густини. Коефіцієнт  $\varepsilon_i$  має розмірність енергії, але не має змісту енергії, що припадає на одну частинку. Справді, помножимо ліворуч обидві частини рівняння (49.11) на  $\Psi_{f_i}^*(\mathbf{r})$ , проінтегруємо по  $\mathbf{r}$  і візьмемо суму по  $i$ . Дістанемо

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \sum_{i=1}^N \left\{ \langle f_i | \hat{h} | f_i \rangle + \langle f_i | \varphi(\mathbf{r}) | f_i \rangle \pm \langle f_i | \Theta(\mathbf{r}) | f_i \rangle \right\}.$$

Як бачимо,  $\sum_{i=1}^N \langle f_i | \hat{h} | f_i \rangle$  дорівнює сумі одночастинкових енергій, що входили до складу гамільтоніана (49.1), але

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \langle f_i | \varphi(\mathbf{r}) | f_i \rangle &= \sum_{i,j=1}^N \iint \Psi_{f_i}^*(x) \Psi_{f_j}^*(x') \times \\ &\times \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \Psi_{f_j}(x') \Psi_{f_i}(x) dx dx' \end{aligned}$$

удвоє перевищує сумарну середню енергію взаємодії між частинками. Те саме можна сказати й щодо суми  $\sum_{i=1}^N \langle f_i | \Theta(\mathbf{r}) | f_i \rangle$ , яка вдвоє перевищує сумарну обмінну взаємодію між частинками. Отже, сума  $\sum \varepsilon_i$  перевищує значення повної середньої енергії системи  $N$  розглядуваних частинок. Але  $\varepsilon_i$  — енергія повної дії, направленої на частинку, що розташована в точці  $\mathbf{r}$  у стані  $\Psi_{f_i}(x)$ . Отже,  $\varepsilon_i$  має зміст енергії видалення частинки (іонізації електрона), що перебуває в стані  $f_i$  системи.

*Рівняння (49.11) називають рівнянням Хартрі—Фока.*

Якби на самому початку не побудували пробну хвильову функцію у вигляді симетризованих добутоків одночастинкових функцій, а взяли б її як звичайний добуток одночастинкових функцій

$$\Psi_{f_1, \dots, f_N}(x_1, \dots, x_N) = \Psi_{f_1}(x_1), \dots, \Psi_{f_N}(x_N), \quad (49.14)$$

то замість (49.11) прийшли б до рівняння

$$(\hat{h}(\mathbf{r}) + \varphi(\mathbf{r}))\Psi_{f_i}(x) = \varepsilon_i \Psi_{f_i}(x), \quad (49.15)$$

яке називають *рівнянням Хартрі*. Зазвичай, у виразі (49.12) для  $\varphi(\mathbf{r})$  умову  $j \neq i$  відкидають. Тоді  $\varphi(\mathbf{r})$  буде сферично-симетричним потенціалом Хартрі

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \int \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \Psi_{f_j}^*(x') \Psi_{f_j}(x') dx'. \quad (49.16)$$

Рівняння Хартрі—Фока є насправді системою нелінійних рівнянь. Потенціали  $\varphi(\mathbf{r})$  і  $\Theta(\mathbf{r})$  дуже складно записати через пробні функції  $\Psi_{f_i}(x_i)$ . Щоб знайти  $\varphi(\mathbf{r})$  і  $\Theta(\mathbf{r})$ , треба знати ці функції.

З точки зору наближених розв'язків рівняння Хартрі—Фока називають рівнянням на самопогоджене поле. Спочатку вибирають систему пробних функцій (49.13) — функцій нульового наближення. За їх допомогою будують потенціали Хартрі й Фока, задані формулами (49.12) і (49.13) відповідно. Тоді розв'язують рівняння (49.11), визначають нову систему одночастинкових функцій — функцій першого наближення. І знову за формулами (49.12) і (49.13) знаходять нові, точніші значення потенціалів Хартрі й Фока. Цей процес «самопогодження» продовжують доти, доки різниця між новими й попередніми значеннями потенціалів  $\varphi(\mathbf{r})$  і  $\Theta(\mathbf{r})$  не перевищить заданої точності. Методика «самопогодження» стає особливо актуальною у зв'язку з розвитком машинних розрахунків.

## 50

### МЕТОД ТОМАСА—ФЕРМІ

Метод Хартрі—Фока — досить точний наближений метод квантової механіки, особливо якщо в задачі досягається «самопогодження». Його результати залежать від того, що беруть за нульове наближення. Проте цей метод зручно застосовувати для атомів із небагатьма електронами. Для систем із багатьма електронами метод стає дуже громіздким, особливо через необхідність урахування виродження. В цьому разі корисний статистичний метод Томаса—Фермі. Ідея його ґрунтується на п о л о ж е н н я х, викладених нижче.



• *Електрони в атомі є статистично виродженою системою.* Як відомо, умовою статистичного виродження є

$$\lambda > \langle r \rangle,$$

де  $\lambda = (\hbar^2/mkT)^{1/2}$  — довжина дебройлівської хвилі, що відповідає середньому імпульсові частинки в системі ( $m$  — маса частинки;  $k$  — стала Больцмана;  $T$  — абсолютна температура);  $\langle r \rangle$  — середнє значення координати частинки,  $\langle r \rangle = (V/N)^{1/3}$  ( $V$  — об'єм системи;  $N$  — число частинок).

Нерівність стверджує, що розпливання хвильового пакета на інтервалі, що дорівнює  $\langle r \rangle$ , більше від  $\langle r \rangle$ , тобто

$$\frac{\hbar^2}{mkT} > \left(\frac{V}{N}\right)^{2/3}. \quad (50.1)$$

Великі густини частинок у системі й низькі температури забезпечують цю умову. Розподіл електронів за енергіями можна описувати статистичною формулою. Так, число електронів у стані з енергією  $E$  задається розподілом Фермі—Дірака:

$$n_E = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1}, \quad (50.2)$$

де  $\mu$  — хімічний потенціал системи електронів. Зокрема, для статистичного виродженого випадку ( $T \rightarrow 0$ ) розподіл Фермі—Дірака має таку форму:

$$n_E = \begin{cases} 1, & E < \mu; \\ 0, & E > \mu. \end{cases} \quad (50.3)$$

Звідси видно, що  $\mu$  — максимальне значення енергії електрона в атомі. Величина  $\mu$  не залежить від координат, бо в протилежному разі електрони переміщалися б в області з меншими значеннями  $\mu$  доти, доки  $\mu$  не стало б скрізь однаковим.

• *Електрон в атомі перебуває в силовому полі ядра та інших електронів.* Припустимо, що це поле змінюється поволі в межах атома. Якщо так, то згідно з (32.16) можна застосовувати квазікласичний метод і говорити про кінетичну та потенціальну енергії електронів. Маємо своєрідну єдність протилежностей — статистичне виродження й квазікласичний метод. Нехай  $V(\mathbf{r})$  — потенціальна енергія електрона в точці  $\mathbf{r}$  в атомі. Тоді

$$\frac{P_{\max}^2(\mathbf{r})}{2m} + V(\mathbf{r}) = \mu. \quad (50.4)$$

Для кожної точки простору маємо певне значення імпульсу  $P_{\max}(\mathbf{r})$ .

Користуючися методом Томаса—Фермі, знаходять густину електронів  $n(\mathbf{r})$  і потенціал  $\varphi(\mathbf{r})$  усередині атома. Для густини електронного заряду  $\rho = -en(\mathbf{r})$  потенціал визначають з рівняння Пуассона

$$\Delta\varphi(\mathbf{r}) = -4\pi\rho.$$

Ввівши позначення  $\varphi(\mathbf{r}) = -\frac{V(\mathbf{r})}{e}$ , дістанемо

$$\Delta V(\mathbf{r}) = -4\pi e^2 n(\mathbf{r}). \quad (50.5)$$

Замість потенціалу  $V(\mathbf{r})$  візьмемо величину  $V_1(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) - \mu$ . Тоді

$$\Delta V_1(\mathbf{r}) = -4\pi e^2 n(\mathbf{r}). \quad (50.6)$$

Треба знати  $V_1(\mathbf{r})$ , але для цього має бути відомий вираз для  $n(\mathbf{r})$  — електронної густини в довільній точці  $\mathbf{r}$ . Маємо одне рівняння (50.6) із двома невідомими функціями  $V_1(\mathbf{r})$  і  $n(\mathbf{r})$ .

Суть методу Томаса—Фермі полягає в тому, що  $n(\mathbf{r})$  виражають через  $V_1(\mathbf{r})$  і рівняння стає замкненим. Зі співвідношення (50.4) дістаємо

$$\frac{P_{\max}^2(\mathbf{r})}{2m} = \mu - V(\mathbf{r}),$$

де  $P_{\max}(\mathbf{r})$  — максимальне значення імпульсу, доступне для електрона в околі з центром у точці  $\mathbf{r}$ .

Тепер — про основний момент методу. *Оскільки  $\mu$  — стале всюди в об'ємі  $V$ , то в одиниці об'єму з центром у точці  $\mathbf{r}$  є таке число електронів, яке дорівнює числу станів, що вміщуються у сфері з радіусом  $P_{\max}(\mathbf{r})$ .* При цьому кожний електрон може мати дві орієнтації спіну. Отже,

$$N(\mathbf{r}) = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} 8\pi \int_0^{P_{\max}} p^2 dp.$$

Густина електронів виражатиметься співвідношенням

$$n(\mathbf{r}) = \frac{8\pi P_{\max}^3}{3(2\pi\hbar)^3} = \frac{1}{3\pi^2\hbar^3} [2m(\mu - V(\mathbf{r}))]^{3/2}. \quad (50.7)$$

Підставимо  $n(\mathbf{r})$  у рівняння (50.6). Тоді

$$\Delta V_1(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi e^2}{3\pi^2\hbar^3} [-2mV_1(\mathbf{r})]^{3/2}. \quad (50.8)$$

Тепер маємо вже замкнене рівняння. Щоб його розв'язати, треба знати граничні умови. Для  $V_1(r)$  граничною умовою буде

$$V_1(r) \underset{r \rightarrow 0}{=} -\frac{Ze^2}{r}.$$

Поблизу ядра на електрон діє лише поле ядра. В загальному випадку можна покласти, що

$$V_1(r) \underset{r \rightarrow 0}{=} -\frac{Ze^2}{r}\chi(r), \quad (50.9)$$

де  $\chi(r)$  — невідома функція, яка залежить лише від  $r$ . При  $r = 0$  вона перетворюється на одиницю. Вираз (50.9) підставимо в (50.6). Лапласіан замінюємо радіальною частиною

$$\Delta = \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr}.$$

У результаті дістанемо диференціальне рівняння

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} = \frac{4e^2}{3\pi\hbar^3 Ze^2} r \frac{(2mZe^2)^{3/2}}{r^{3/2}} \chi^{3/2}$$

або остаточно

$$\frac{d^2\chi}{dx^2} = \frac{\chi^{3/2}}{\sqrt{x}}. \quad (50.10)$$

Тут безрозмірна відстань  $x = r/a$ , де

$$a = \frac{\hbar^2}{me^2} \frac{1}{Z^{1/3}} \left( \frac{3\pi}{4 \cdot 2^{3/2}} \right)^{2/3} = 0,885 \frac{a_B}{Z^{1/3}} \quad (50.11)$$

є характерною довжиною в задачі.

Отже, маємо рівняння (50.10) для визначення  $\chi(x)$  із граничною умовою

$$\chi(0) = 1. \quad (50.12)$$

Як бачимо,  $\chi$  не залежить від  $Z$ , але характерні розміри згідно з (50.11) пропорційні  $\frac{1}{Z^{1/3}}$ .

Знайдемо потенціальне поле  $V(r)$ , яке створюється в точці  $r$  ядром із зарядом  $Z$  і електронною хмарою, що оточує ядро. За формулою (50.7) можна визначити розподіл заряду  $n(r)$ . Ці дані широко застосовують, зокрема як нульове наближення в самопогодженій задачі Хартрі—Фока.

Використаємо результати (50.9), (50.12) методу Томаса—Фермі для визначення послідовності заповнення електронами енергетичних рівнів у атомах.

Знайдемо залежність допустимого максимального значення орбітального квантового числа  $l$  від заряду ядра  $Z$  для потенціалу

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

Запишемо рівняння Шредінгера для певного пробного електрона, що рухається в полі  $V(r)$ :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r)\right)\langle \mathbf{r}|E, l, m_l\rangle = E\langle \mathbf{r}|E, l, m_l\rangle;$$

$$\langle \mathbf{r}|E, l, m_l\rangle = \langle \mathbf{r}|E, l\rangle Y_{lm_l}(\theta, \varphi).$$

Оператор кінетичної енергії запишемо як суму

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr}\right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}.$$

Тоді радіальний рух, що визначає енергію  $E$ , відбуватиметься у вислідному полі

$$V_{\text{ef}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}.$$

Стан електрона з енергією  $E$  буде зв'язаним лише тоді, коли виконуватиметься умова

$$V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} < 0,$$

або

$$\chi(r)Ze^2 > \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr},$$

або ж

$$\frac{Ze^2 2m}{\hbar^2} r \chi(r) > \left(l + \frac{1}{2}\right)^2.$$

У лівій частині в знаменнику маємо величину  $a_B = \frac{\hbar^2}{me^2}$  — борівський радіус. Безрозмірною відстань стане після введення в (50.11) характерної величини  $a = \frac{a_B \cdot 0,885}{Z^{1/3}}$ . Підставивши  $x = \frac{r}{a}$ , знайдемо умову існування зв'язаного стану для пробного електрона в атомі:

$$0,885Z^{2/3}2x\chi(x) > \left(l + \frac{1}{2}\right)^2. \quad (50.13)$$

Скористаємося такою таблицею значень функції  $2x\chi(x)$ :

$\sqrt{2x}$	$2x\chi$	$\sqrt{2x}$	$2x\chi$
1,00	0,670	2,12	0,968
1,96	0,972	2,20	0,968
2,04	0,973		

Максимальне значення  $2x\chi$  становить 0,973; підставивши його в (50.13) замість  $2x\chi(x)$ , підсилюємо нерівність, і вона набирає вигляду

$$0,861Z^{2/3} > \left(l + \frac{1}{2}\right)^2, \quad (50.14)$$

$$Z > 0,157(2l + 1)^3.$$

Ця формула визначає значення заряду ядра  $Z$ , починаючи з якого електрон із даним  $l$  перебуватиме у зв'язаному стані. Результати зведемо в таблицю:

$l$	$Z$	Стан
1	4,5	$p$
2	21,25	$d$
3	58,3	$f$
4	123,9	$g$

Порівняємо ці значення зі справжнім станом речей у періодичній системі елементів Д. І. Менделєєва:  $p$ -стани починаються з бору, який має порядковий номер  $Z = 5$ ;  $d$ -стани починаються зі скандію, який має порядковий номер  $Z = 21$ ;  $f$ -стани починають ряд рідкісноземельних елементів, що починається з цезію з порядковим номером  $Z = 58$ . Ця проста задача яскраво ілюструє ефективність методу Томаса—Фермі.  $g$ -Стани в природі не виявлено. Як бачимо, чим більше електронів у атомі, тим точнішою є формула (50.14), як це й мало би бути у статистичному методі.

Оскільки  $Vr^2$  має дуже пологий максимум, то для найбільшого значення  $l$ , яке ще можливе при заданому  $Z$ , потенціальна енергія за модулем дорівнює відцентровій силі й відбувається взаємна компенсація. За таких умов невелика зміна заряду призводить до суттєвої зміни хвильової функції. Цей ефект відкрито Хартрі для  $d$ -електронів.

## ПОПРАВКИ ДО ЦЕНТРАЛЬНОГО ПОЛЯ

Вивчивши два основних наближених методи розрахунку розподілу електронної густини, перейдемо до перегляду систематики атомів у періодичній системі. Ця проблема має свою історію, бо відразу після виникнення квантової механіки розпочалися дослідження будови атомів. При цьому користувалися положеннями борівської моделі. Нині розподіл електронної густини визначено за методом Хартрі—Фока для всіх атомів періодичної системи. Проте результати ранніх досліджень не втратили своєї актуальності й мають навчально-методичне значення.

Приступаючи до опису електронних станів у багатоелектронних атомах, будемо цікавитися поправками до водневої моделі, зокрема в зарядах і у власних значеннях. Останні виникають унаслідок відхилень справжнього розподілу потенціалу від кулонівського. Ці відхилення складні.

Скласти загальну картину відхилень можна лише в граничних випадках електронних станів у атомі: в станах зовнішніх і станах внутрішніх електронів.

Отже, вважатимемо, що електрони в атомі заповнюють дискретні енергетичні рівні, розташовані за водневою систематикою за квантовими числами  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ,  $m_s$ . Позначимо стани символами  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$ ,  $3s$ ,  $3p$ ,  $3d$ , ... Електрони спершу заповнюють стани з меншими значеннями квантових чисел  $n$  і  $l$ , а потім — із більшими. Припускаємо, що всередині атома поле сферично-симетричне й значення  $m_l$  не впливає на значення енергії.

Однак різним значенням  $m_l$  відповідають різні просторові розподіли електронів. Заповнення квантових станів електронами в атомі визначається принципом Паулі. Для деяких перших елементів періодичної системи матимемо такі електронні конфігурації:

$$\begin{aligned} n = 1 & \quad \text{H} = (1s)^1; & \quad \text{He} = (1s)^2; \\ n = 2 & \quad \text{Li} = (1s)^2(2s)^1; & \quad \text{Be} = (1s)^2(2s)^2; \\ n = 2 & \quad \text{B} = (1s)^2(2s)^2(2p)^1; & \quad \text{Ne} = (1s)^2(2s)^2(2p)^6. \end{aligned}$$

Так, продовжуючи, прийдемо до третього періоду, що відповідає  $n = 3$ . При  $n = 3$  можливі  $l = 0; 1; 2$ . Стани з  $n = 3$  і  $l = 2$  (тобто  $3d$ -стани) мають заповнюватися після станів  $3p$ . Проте атом Ar, в якого заповнені

всі рівні з  $n \leq 3$  і  $l \leq 2$ , має 18 електронів і 18 протонів у ядрі. Для атома з 19 протонами в ядрі не можуть реалізуватися  $3d$ -стани, як це впливає з підрахунків за формулою (50.14), результати яких зведено у відповідну таблицю. Тому далі після  $3p$ -станів заповнюються  $4s$ -стани аж до 21-го елемента скандію — Sc, який починає ряд атомів Sc<sup>21</sup>–Zn<sup>30</sup>, в яких заповнюються  $3d$ -стани. На заповненні станів  $4p$  завершується 4-й період періодичної системи. Запис послідовної картини заповнення станів  $(n, l)$  матиме вигляд

$$1s \mid 2s2p \mid 3s3p \mid 4s3d4p \mid 5s4d5p \mid 6s4f5d6p \mid 7s5f6d \dots$$

Як видно, заповнення  $4f$ -станів відбувається аж у шостому періоді з елемента Се під номером 58 у повній відповідності з формулою (50.14).

Роль атомів в утворенні хімічних зв'язків розглянемо далі, а тепер дослідимо структуру енергетичних рівнів внутрішніх і зовнішніх електронів у атомах. Внутрішні електрони повністю заповнюють енергетичні оболонки з певним  $n$ .

Для електронів із малим значенням  $n$  є суттєвою тонка структура. Тому, крім квантового числа  $l$ , треба ввести  $j$ , щоб характеризувати рівні енергії трьома індексами  $E_{nlj}$ . Близькі до ядра електрони зазнають переважно дії силового поля ядра

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

Вплив інших електронів спричиняє певне екранування поля ядра, так що замість  $Z$  слід брати ефективний заряд, який дорівнює  $Z - S_{nl}$  для кожного окремого стану  $E_{nlj}$ . З таким результатом уже мали справу під час розгляду електронних станів у гелію у варіаційній задачі. Там [див. формулу (48.8)] для двох електронів ( $1s$ ) було знайдено  $S_{10} = 5/16$ . Близька до цієї поправка зберігається для електронів у станах  $|1, 0\rangle$  для всіх атомів періодичної системи елементів. Таким чином, використавши також формулу (71.6) з гл. 13 для тонкої структури водневих рівнів без жодних додаткових викладок, записуємо такі енергетичні стани внутрішніх електронів:

$$E_{nlj} = -\frac{e^2}{2a_B} \left\{ \frac{(Z - S_{nl})^2}{n^2} + \frac{(Z - S_{nl})^4}{n^4} \gamma^2 \left( \frac{n}{|k|} - \frac{3}{4} \right) \right\},$$

де  $\gamma = 1/137$  — константа тонкої структури,  $|k| = j + 1/2$ . Цю енергію записують через частоту або через хвильовий вектор відповідної хвилі.

Прийнявши, що  $E_{nlj} = \hbar\omega_{nlj} = c\hbar k_{nlj}$  і ввівши сталу Рідберга  $R = \frac{e^2}{2a_B\hbar}$ , матимемо

$$-\frac{k_{nlj}c}{R} = \left\{ \frac{(Z - S_{nl})^2}{n^2} + \frac{(Z - S_{nl})^4}{n^4} \gamma^2 \left( \frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \right\}.$$

Тут перший доданок головний і набагато більший за другий. Тому закон залежності  $\sqrt{k}$  від  $Z$  можна записати в такому вигляді:

$$\sqrt{-\frac{k_{nlj}c}{R}} \approx \frac{Z - S_{nl}}{n} \left\{ 1 \pm \frac{1}{2} \frac{(Z - S_{nl})^2}{n^2} \gamma^2 \left( \frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) + \dots \right\}.$$

Це — закон *Мозлі*. Він стверджує, що енергія внутрішніх електронів монотонно зростає від атома до атома зі зростанням  $Z$ . Як видно, відхилення від лінійності спричинене релятивістськими поправками; воно істотне за великих  $Z$ .

Щоб дослідити квантові переходи внутрішніх електронів, атоми опромінують світлом високої частоти. Відповідні спектри належать до області рентгенівських. Кожному стану внутрішнього електрона ставиться у відповідність терм, що дорівнює енергії дірки, яка утворюється після виходу електрона з цього стану.

Позначення термів такі:

$n$	$l$	$j$	Терм	$n$	$l$	$j$	Терм
1	0	1/2	$K$				$M :$
			$L :$	3	0	1/2	$M_I$
2	0	1/2	$L_I$	3	1	1/2	$M_{II}$
2	1	1/2	$L_{II}$	3	1	3/2	$M_{III}$
2	1	3/2	$L_{III}$	3	2	3/2	$M_{IV}$
				3	2	5/2	$M_V$

Переходи в ці терми супроводжуються рентгенівським випромінюванням. Діють правила відбору для  $l$  і  $j$ .



Розглянемо тепер поведінку зовнішніх хімічно активних електронів у атомах. Обмежимося атомами лужних елементів. Йдеться про знаходження поправок до енергетичного рівня за водневою моделлю для зовнішнього електрона в лужному атомі. Річ у тім, що електрон рухається в кулонівському полі ядра й електронів заповнених оболонки інертних атомів. Тут релятивістські поправки неістотні. Проте знімається виродження по  $l$ . Поправки до енергії шукатимемо за теорією збурень.

Отже, треба знайти спершу збурення потенціального поля зовнішнього електрона, спричинене поляризацією внутрішньої електронної оболонки. Якщо такої поляризації не враховувати, то можна вважати, що зовнішній електрон рухається в полі початкового позитивного заряду  $(Z - (Z - 1))e$ . Тобто в нульовому наближенні потенціальна енергія електрона буде  $-e^2/r$ . Власне значення енергії електрона (в  $Ry$ ), яке відповідає їй,  $E_n = -\frac{1}{n^2}$ . Однією з поправок вважатимемо поляризацію електронної хмарки внутрішніх електронів. Унаслідок цієї поляризації між зовнішнім електроном та атомним остовом виникає додаткова взаємодія

$$-e\mathbf{p}\nabla\frac{1}{r} = \frac{e(\mathbf{p}\mathbf{r})}{r^3}.$$

Тут індукований на остові дипольний момент  $\mathbf{p} = \beta\mathbf{E}$ , де стала  $\beta$  — поляризаційна здатність остова, а  $\mathbf{E}$  — напруженість поля зовнішнього електрона в центрі остова,  $\mathbf{E} = -e\mathbf{r}/r^3$ . Тоді додаткова взаємодія

$$\Delta V(\mathbf{r}) \sim -e\beta\frac{\left(\frac{e\mathbf{r}}{r^3}\mathbf{r}\right)}{r^3} = -e^2\beta\frac{1}{r^4}.$$

Тут поставлено знак пропорційності, бо зі збільшенням  $\mathbf{p}$  взаємодія наростає. Тож

$$\Delta V(\mathbf{r}) = -\frac{\beta e^2}{2}\frac{1}{r^4}.$$

Цей потенціал розглядається як збурення. Поправка до енергії зовнішнього електрона дорівнює діагональному матричному елементові від  $\Delta V(\mathbf{r})$ :

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{pol}} &= -\int \langle n, l, m | \mathbf{r} \rangle \frac{\beta e^2}{2r^4} \langle \mathbf{r} | n, l, m \rangle d\mathbf{r} = \\ &= -\frac{\beta e^2}{2} \langle n, l \left| \frac{1}{r^4} \right| n, l \rangle. \end{aligned}$$

Розрахунок матричних елементів від величини  $\frac{1}{r^4}$  дає результат

$$\frac{3}{2} \frac{1}{a_B^4} \frac{1}{n^3} \frac{l - \frac{l(l+1)}{3n^2}}{(l - \frac{1}{2}) l (l + \frac{1}{2}) (l+1) (l + \frac{3}{2})}.$$

Запишемо  $\Delta E_{pol}$  у вигляді

$$\Delta E_{nl} = -\frac{e^2}{2a_B} \frac{2\delta}{n^3},$$

де

$$\delta = \frac{3}{4} \beta \frac{1}{a_B^3} \frac{1}{(l - \frac{1}{2}) l (l + \frac{1}{2}) (l+1) (l + \frac{3}{2})}.$$

Для повної енергії матимемо

$$E_{nl} = E_n + \Delta E_{nl} = -\frac{e^2}{2a_B} \frac{1}{n^2} \left\{ 1 + \frac{2\delta}{n} \right\} \approx -\frac{e^2}{2a_B} \frac{1}{(n - \delta_{nl})^2}.$$

Величину  $n - \delta_{nl} = n_{ef}$  назовемо ефективним квантовим числом. Тоді повну енергію запишемо так:

$$E_{nl} = -\frac{e^2}{2a_B} \frac{1}{n_{ef}^2}.$$

Як бачимо, врахування поляризаційних ефектів веде до появи додаткового притягання й, що головне, до зняття виродження по  $l$ . Знайдена поправка для  $S$ -станів не дійсна. Тут її треба визначати по-іншому, оскільки траєкторії  $S$ -станів проникні, дуже витягнуті. Електрон рухається в полі об'ємного розподіленого заряду атомного остова.

Подамо готові результати. Відповідна поправка становить

$$\Delta E_S = -\frac{e^2}{2a_B} \frac{2\delta}{n^3},$$

де  $\delta = \frac{2}{5} \frac{ZR^2}{a_B^2}$ ;  $R$  — радіус сфери з рівномірною густиною заряду.

Наведено приклади поправок до центрального поля. Звичайно, є також інші поправки. Серед них виділимо поправки двох типів, пов'язані з тим, що або для атома як цілого зберігається повний момент кількості руху  $J$  (якщо є істотною спіно-орбітальна взаємодія між частинками), або зберігаються орбітальний  $L$  і спіновий  $S$  моменти кількості руху (якщо спіно-орбітальною взаємодією можна нехтувати).

В першому випадку стани в цілому характеризуються квантовими числами  $j$ . При заданому  $j$  виникають певні обмеження на можливі значення внутрішніх квантових чисел  $j_i$  електронів. Наприклад, для двох електронів, які мають відповідно  $j_1$  і  $j_2$ , це впливає з умови  $|j_1 - j_2| \leq j \leq |j_1 + j_2|$ . Взагалі  $j = \sum_i j_i$  і є певна взаємозалежність значень внутрішніх квантових чисел. Таку взаємозалежність назовемо  $j - j$ -зв'язком.

В іншому випадку, коли зберігається повне  $L$  і повне  $S$ , існує  $l - l$ -зв'язок між орбітальними квантовими числами частинок і  $s - s$ -зв'язок між спіновими квантовими числами. Таку залежність називають  $l - s$ -зв'язком. Стан у цілому характеризується квантовими числами  $j, l, s, m_j, m_l, m_s$ .

## КВАНТОВА ТЕОРІЯ МОЛЕКУЛ

Перейдемо до розгляду стану складних частинок, до яких належать електрони й ядра, зокрема до розгляду квантової механіки молекули. Число ступенів вільності системи дорівнює  $4N$ , де  $N$  — повне число частинок у молекулі. Енергія системи складається з енергії руху ядер і електронів та енергії їх взаємодії. Знайти точний розв'язок рівняння Шредінгера для такої системи неможливо. Ефективні наближення можна дістати лише тоді, коли рухи в молекулі будуть зведені до простих моделей, що підлягають якісним і кількісним оцінкам.



## РІВНЯННЯ ШРЕДІНГЕРА ДЛЯ МОЛЕКУЛИ. АДІАБАТИЧНЕ НАБЛИЖЕННЯ

Розгляд квантової теорії молекул почнемо з класифікації можливих рухів у молекулі. Характер руху електронів і ядер у молекулі різний. Електрони рухаються набагато швидше, ніж ядра. Рух ядер можна описати як сукупність коливальних та обертальних рухів. Крім того, молекула має три поступальних ступені вільності, рухаючись як одне ціле. Оцінимо енергії зазначених видів руху.

Припустимо, що радіус молекули дорівнює  $a$ . Почнемо з енергії електронної підсистеми. В середньому електрони оббігають замкнену область із радіусом порядку  $a$ . Отже,

$$E_e \sim \frac{\hbar^2}{ma^2} \sim \frac{e^2}{a}.$$

Ця енергія становить порядку 1—10 Ру. Оцінимо енергію руху ядер. Енергія коливального руху має порядок

$$E_{\text{кол}} \sim \hbar\omega_{\text{кол}}.$$

Тут  $\omega_{\text{кол}} = \sqrt{k/M}$  — частота коливань ядер молекул; де  $k$  — константа квазіпружного зв'язку;  $M$  — повна зведена маса ядер. Перш ніж визначати  $k$ , зауважимо, що коли амплітуда коливань стане величиною порядку  $a$ , то молекула розпадеться на окремі атоми. Це спричинить зміну електронних конфігурацій, а отже, й зміну енергії руху електронів. Енергія коливального руху з амплітудою  $a$  сумірна з енергією електронів:

$$ka^2 \sim E_e \sim \frac{\hbar^2}{ma^2},$$

звідки константа квазіпружного зв'язку

$$k \sim \frac{E_e}{a^2}.$$

Тепер можна визначити енергію коливального руху ядер молекул:

$$E_{\text{кол}} \sim \hbar\sqrt{\frac{E_e}{Ma^2}} = \sqrt{\frac{\hbar^2}{ma^2} \frac{m}{M}} E_e = E_e \sqrt{\frac{m}{M}}.$$

Як видно, відношення енергії коливального руху до енергії руху електронів

$$\frac{E_{\text{кол}}}{E_e} \sim \sqrt{\frac{m}{M}}.$$

Так само визначаємо порядок енергії обертального руху  $L^2/I$ , де  $L$  — момент кількості руху;  $I$  — момент інерції. Оскільки  $L \sim \hbar$ , а момент інерції  $I \sim Ma^2$ , то

$$E_{\text{об}} \sim \frac{\hbar^2}{Ma^2}.$$

У результаті маємо

$$\begin{aligned} \frac{E_{\text{об}}}{E_e} &\sim \frac{\hbar^2}{Ma^2 E_e} = \frac{m}{M}; \\ \frac{E_{\text{об}}}{E_{\text{кол}}} &\sim \frac{E_{\text{кол}}}{E_e} \sim \sqrt{\frac{m}{M}}. \end{aligned}$$

Знайдені співвідношення стверджують, що ядра в молекулі рухаються набагато повільніше, ніж електрони. Тому в рівнянні Шредінгера для молекули можна виділити малий параметр  $\sqrt{m/M}$ . Скористаємося цим фактом під час розгляду рівняння Шредінгера для молекули.

Нехай система складається з  $N_e$  електронів і  $N_j$  ядер, взагалі кажучи, різних сортів. Гамільтоніан системи

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^{N_j} \frac{\Delta_j}{M_j} + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_j}). \quad (52.1)$$

Тут  $m$  — маса електронів;  $M_j$  — маса  $j$ -го ядра;  $\mathbf{r}_i$  та  $\mathbf{R}_j$  — координати відповідно  $i$ -го електрона та  $j$ -го ядра.

Хвильова функція, що є власною функцією рівняння Шредінгера,

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, S) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, S), \quad (52.2)$$

залежить від координат електронів і ядер та від їх спінів [тут запис  $(\mathbf{r}, \mathbf{R}, S)$  скорочено позначає сукупність усіх  $4(N_e + N_j)$  змінних]. Функція  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, S)$  повинна мати певні властивості симетрії. Зокрема, відносно електронних координат вона має бути антисиметричною. Що ж до симетрії функції  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, S)$  відносно координат ядер, то у зв'язку з великою масою ядер властивості симетрії не будуть братися до уваги. Так само не будемо враховувати спінів ядер і зумовлені ними взаємодії.

Як уже зазначалось, ядра рухаються відносно повільно, а електрони — швидко. Вважатимемо молекулу замкненою системою. Зробимо фундаментальне для подальшого розгляду припущення: *електрони адиабатично «слідкують» за зміною положення ядер, так що під час довільного переміщення ядер система перебуває в стані рівноваги, причому її енергія залишається сталою*. Розглядаючи стан електронів, координати ядер вважатимемо параметрами стану.

Запишемо хвильову функцію всієї системи у вигляді добутку двох функцій:

$$\Psi_E(\mathbf{r}, \mathbf{R}, S) = \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, S)\varphi_E(\mathbf{R}). \quad (52.3)$$

Хвильова функція  $\varphi_E(\mathbf{R})$  описує стан ядерної підсистеми молекули, а  $\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, S)$  — стан електронної підсистеми при фіксованому положенні ядер. Функції  $\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, S)$  і  $\varphi_E(\mathbf{R})$  вважаються нормованими на одиницю. Підставимо хвильову функцію (52.3) в рівняння Шредінгера (52.2). Показавши, що хвильова функція  $\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, S)$  задовольняє рівняння

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right) \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, S) = U(\mathbf{R})\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, S), \quad (52.4)$$

де  $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  — повна потенціальна енергія, визначена з рівняння (52.2), вихідне рівняння Шредінгера можна записати в такій формі:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^{N_j} \frac{\Delta_j}{M_j} \varphi_E(\mathbf{R})\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, S) + U(\mathbf{R})\varphi_E(\mathbf{R})\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, S) = \\ = E\varphi_E(\mathbf{R})\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, S). \end{aligned} \quad (52.5)$$

Функція  $\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, S)$  має зміст хвильової функції електронів при фіксованому положенні ядер, тому має бути антисиметричною відносно переставлення координат будь-яких двох електронів. Рівняння (52.4) назвемо *електронною задачею*. Величина  $U(\mathbf{R})$  має зміст власного значення енергії електронів. Зрозуміло, що ця енергія залежить від  $\mathbf{R}$  — координат ядер, що є параметрами рівняння.

Розкриємо дію оператора кінетичної енергії ядер. Похідна  $\nabla_j$  стосується як хвильової функції  $\varphi_E(\mathbf{R})$ , що описує рух ядер, так і функції  $\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, S)$ , котра залежить від  $\mathbf{R}$  як від параметра. Отже,

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^{N_j} \frac{\Delta_j}{M_j} \varphi_E(\mathbf{R})\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, S) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^{N_j} \frac{1}{M_j} [(\Delta_j \varphi_E(\mathbf{R}))\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, S) + \\ + 2(\nabla_j \varphi_E(\mathbf{R}))(\nabla_j \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, S)) + \varphi_E(\mathbf{R})\Delta_j \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, S)]. \end{aligned}$$

Підставимо цей вираз у рівняння (52.5), помножимо кожний доданок добутого рівняння ліворуч на  $\psi_{\mathbf{R}}^*(\mathbf{r}, S)$ , проінтегруємо по координатах і просумуємо за спінами всіх  $N_e$  електронів. Візьмемо до уваги умову нормування

$$\sum_S \int \psi_{\mathbf{R}}^*(\mathbf{r}, S) \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, S) d\mathbf{r} = 1.$$

Тут  $\sum_S \int d\mathbf{r}$  означає суму за спіновими координатами й інтеграл по просторових координатах усіх електронів у молекулі. Дістанемо рівняння тільки для функції  $\varphi_E(\mathbf{R})$ :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^{N_j} \Delta_j + U(\mathbf{R}) + \Delta \hat{U}(\mathbf{R}) \right] \varphi_E(\mathbf{R}) = E \varphi_E(\mathbf{R}). \quad (52.6)$$

Рівняння (52.6) характеризує рух ядер у молекулі; це так звана *ядерна задача*. Оператор  $\Delta \hat{U}(\mathbf{R})$  має вигляд

$$\Delta \hat{U}(\mathbf{R}) = -\hbar^2 \sum_{j=1}^{N_j} \frac{1}{M_j} \left( \langle \psi_{\mathbf{R}}^* | \nabla_j | \psi_{\mathbf{R}} \rangle \nabla_j + \frac{1}{2} \langle \psi_{\mathbf{R}}^* | \Delta_j | \psi_{\mathbf{R}} \rangle \right). \quad (52.7)$$

Тут матричні елементи

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\mathbf{R}}^* | \nabla_j | \psi_{\mathbf{R}} \rangle &= \sum_S \int \psi_{\mathbf{R}}^*(\mathbf{r}, S) \nabla_j \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, S) d\mathbf{r}; \\ \langle \psi_{\mathbf{R}}^* | \Delta_j | \psi_{\mathbf{R}} \rangle &= \sum_S \int \psi_{\mathbf{R}}^*(\mathbf{r}, S) \Delta_j \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, S) d\mathbf{r}. \end{aligned}$$

Розглянемо фізичний зміст окремих доданків у ядерній задачі (52.6). Перший доданок у квадратних дужках — це оператор кінетичної енергії ядер, другий доданок  $U(\mathbf{R})$  — потенціальна енергія ядер, а  $\Delta \hat{U}(\mathbf{R})$  описує додаткову потенціальну енергію взаємодії між ядрами, яка утворюється за рахунок наявності в молекулі електронів. Це цікавий факт, який стверджує, що *власне значення енергії електронів у електронній задачі в рівнянні (52.4) стає потенціальною енергією руху ядер у ядерній задачі*. Доданок  $\Delta \hat{U}(\mathbf{R})$  зазвичай трактується як збурення. Але його слід брати до уваги, розглядаючи багатоелектронні системи. Справді, докладніше оцінімо доданки в (52.7). Оскільки

$$\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, S) \equiv \psi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j, \dots, \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j, s_1, \dots, s_{N_e}),$$







## МОЛЕКУЛА ВОДНЮ

Молекула водню — найпростіша система, що складається з ядер і електронів. Квантова теорія молекули водню була предметом численних дуже цікавих досліджень, і її методика й результати тією чи іншою мірою важливі для розгляду всіх складніших систем.

Постановку задачі почнемо з гамільтоніана системи

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}(\Delta_a + \Delta_b) - \frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) + V(r_{12}, r_{ab}, r_{1b}, r_{1a}, r_{2a}, r_{2b}), \quad (53.1)$$

де  $V$  — потенціальна енергія молекули,

$$V = e^2 \left( \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{ab}} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} \right). \quad (53.2)$$

Тут індекси  $a$  і  $b$  означають ядра молекули; 1 і 2 — електрони;  $r_{ab}$  — відстань між ядрами;  $r_{12}$  — відстань між електронами;  $r_{a1}$  — відстань від ядра  $a$  до електрона 1 і т. д.;  $M$  — маса ядра;  $m$  — маса електрона.

Знайдемо власну функцію й власні значення енергії молекули. За адіабатичним наближенням покладемо

$$\psi(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s_1, s_2) = \psi_{\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b}^a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s_1, s_2) \varphi_E(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b), \quad (53.3)$$

де  $\psi_{\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b}^a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s_1, s_2)$  — антисиметрична хвильова функція електронів при фіксованому положенні ядер;  $\varphi_E(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b)$  — власна функція ядерної задачі.

Функції  $\psi_{\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b}^a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s_1, s_2)$  і  $\varphi_E(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b)$  задовольняють такі два рівняння:

$$\begin{aligned} \left( -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) + V \right) \psi_{\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b}^a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s_1, s_2) = \\ = U(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) \psi_{\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b}^a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s_1, s_2); \end{aligned} \quad (53.4)$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M}(\Delta_a + \Delta_b) + U(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) \right] \varphi_E(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) = E \varphi_E(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b). \quad (53.5)$$

Перше рівняння описує електронну задачу в молекулі водню, а друге — ядерну.

**Задача для електронів.** Почнемо з розв'язання електронної задачі (53.4). Тут змінні по  $\mathbf{r}_1$  і по  $\mathbf{r}_2$  не відокремлюються через наявність

члена взаємодії між електронами. Хвильова функція  $\psi_{r_a, r_b}^a(r_1, r_2, s_1, s_2)$  антисиметрична. Оскільки в гамільтоніані спінових змінних немає, то хвильова функція  $\psi_{r_a, r_b}^a(r_1, r_2, s_1, s_2)$  дорівнює добутку функції від просторових координат на функцію спінових координат:

$$\psi_{r_a, r_b}^a(r_1, r_2, s_1, s_2) = (\Phi_{r_a, r_b}(r_1, r_2)\chi(s_1, s_2))^a.$$

Має місце обмінне виродження. Функція  $\Phi_{r_a, r_b}(r_1, r_2)$  може бути або симетричною  $\Phi_{r_a, r_b}^s(r_1, r_2)$ , або антисиметричною  $\Phi_{r_a, r_b}^a(r_1, r_2)$ . Для знаходження повної хвильової функції електронів у першому випадку  $\Phi_{r_a, r_b}^s(r_1, r_2)$  треба множити на антисиметричну спінову функцію  $\chi^a(s_1, s_2) \equiv \begin{bmatrix} \square \\ \square \end{bmatrix}$  (синглет), а в другому — на симетричну  $\chi^s(s_1, s_2) \equiv \begin{bmatrix} \square & \square \end{bmatrix}$  (триплет). Останні нам добре відомі із задачі про рух електронів у атомі гелію:

$$\begin{bmatrix} \square \\ \square \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right];$$

$$\begin{bmatrix} \square & \square \end{bmatrix} = \begin{cases} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right] \end{cases}$$

Визначимо координатні електронні функції  $\Phi_{r_a, r_b}(r_1, r_2)$  за методом Гайтлера—Лондона. Це варіаційний метод, бо зрозуміло, що в потенціальній енергії кожний із доданків однаково важливий і тому теорія збурень тут не застосовна.

Пробну функцію виберемо з таких міркувань. Коди ядра перебувають на великій відстані, то молекула розпадається на два атоми. Електронна хвильова функція такої системи дорівнює добутку двох водневих електронних функцій:

$$u_1 = \langle r_{1a} | n_1, l_1, m_{l_1} \rangle \langle r_{2b} | n_2, l_2, m_{l_2} \rangle,$$

де  $r_{1a}$  і  $r_{2b}$  — відстані від електрона 1 до ядра  $a$  й від електрона 2 до ядра  $b$  відповідно. Водневі хвильові функції для стану  $|n_1, l_1, m_{l_1}\rangle$  у координатному зображенні

$$\langle r_{1a} | n_1, l_1, m_{l_1} \rangle \equiv R_{n_1 l_1}(r_{1a}) Y_{l_1 m_{l_1}}(\theta_{1a}, \varphi_{1a}).$$

Якщо атоми зближуються, то електронні оболонки перекриваються, відбувається обмін електронами, а якщо ядра  $a$  і  $b$  знову розходяться на велику відстань, то хвильова функція з однаковим успіхом може мати як записану вище форму  $u_1$ , так і таку:

$$u_2 = \langle \mathbf{r}_{1b} | n_1, l_1, m_{l_1} \rangle \langle \mathbf{r}_{2a} | n_2, l_2, m_{l_2} \rangle.$$

Йдучи за Гайтлером і Лондоном, покладемо

$$\Phi_{\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = u_1 + Au_2, \quad (53.6)$$

де  $A$  — варіаційна константа, яку визначимо з умови, що середнє значення енергії електронів у стані  $\Phi_{\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  має бути мінімальним. Підставляємо (53.6) у рівняння (53.4), множимо ліворуч обидві частини рівняння на  $\Phi_{\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b}^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , інтегруємо по координатах електронів. Для потенціальної енергії ядер дістаємо вираз

$$U(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) = \frac{h_{11} + A^2 h_{22} + A(h_{12} + h_{21})}{1 + 2S^2 A + A^2}, \quad (53.7)$$

де  $h_{ij}$  — матричні елементи гамільтоніана в рівнянні (53.4),

$$\begin{aligned} h_{11} &= \iiint u_1^* \left( -\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) + V \right) u_1 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2; \\ h_{12} &= \iiint u_1^* \left( -\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) + V \right) u_2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2; \\ &\dots\dots\dots \\ &\dots\dots\dots \end{aligned}$$

Інтеграл перекриття

$$\begin{aligned} S &= \int \langle n_1, l_1, m_{l_1} | \mathbf{r}_{1a} \rangle \langle \mathbf{r}_{1b} | n_1, l_1, m_{l_1} \rangle d\mathbf{r}_1; \\ S^2 &= \iint u_1^* u_2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \int \langle n_1, l_1, m_{l_1} | \mathbf{r}_{1a} \rangle \langle \mathbf{r}_{1b} | n_1, l_1, m_{l_1} \rangle d\mathbf{r}_1 \times \\ &\quad \times \int \langle n_2, l_2, m_{l_2} | \mathbf{r}_{2b} \rangle \langle \mathbf{r}_{2a} | n_2, l_2, m_{l_2} \rangle d\mathbf{r}_2 \end{aligned} \quad (53.8)$$

залежить від відстані між ядрами:  $S = S(\mathbf{r}_{ab})$ . Він перетворюється на одиницю, коли  $\mathbf{r}_{ab} = 0$  і швидко спадає зі зростанням  $\mathbf{r}_{ab}$ . Як видно з виразу (53.7), власне значення енергії електронів  $U(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b)$  також залежить лише від  $\mathbf{r}_{ab}$ . Крім того,  $h_{11} = h_{22}$  і  $h_{12} = h_{21}$ . Надалі  $\mathbf{r}_{ab}$  позначатимемо через  $R$ . Знайдемо  $A$  з умови мінімуму енергії  $U(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) = U(R)$ :

$$\frac{dU(R)}{dA} = 0$$

або

$$\frac{dU(R)}{dA} = \frac{(h_{12} - S^2 h_{11})(1 - A^2)}{(1 + A^2 + 2S^2 A)^2} = 0, \quad (53.9)$$

звідки  $A = \pm 1$ .

Отже, добуто два значення константи  $A$  й відповідно дві власні функції та два власних значення  $U$ . При  $A = +1$  координатна складова власної функції електронів симетрична:

$$\Phi_R^s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = u_1 + u_2 = \langle \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 | E^+(\mathbf{r}_a \mathbf{r}_b) \rangle^s,$$

а потенціальна енергія, що відповідає їй, виражається формулою

$$U^s(R) = \frac{h_{11} + h_{12}}{1 + S^2} = E^+(\mathbf{r}_a \mathbf{r}_b). \quad (53.10)$$

При  $A = -1$  координатна складова хвильової функції електронів антисиметрична,

$$\Phi_R^a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = u_1 - u_2 = \langle \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 | E^-(\mathbf{r}_a \mathbf{r}_b) \rangle^a,$$

і відповідна енергія

$$U^a(R) = \frac{h_{11} - h_{12}}{1 + S^2} = E^-(\mathbf{r}_a \mathbf{r}_b). \quad (53.11)$$

Власні значення  $U^s(R)$  і  $U^a(R)$  — функції  $R$  — відстані між ядрами. Як впливає з (53.5),  $U$  — потенціальна енергія в ядерній задачі, й від того, яку форму має  $U(R)$ , залежить поведінка ядер.

Розглянемо значення матричних елементів  $h_{11}$  і  $h_{12}$ .

$$h_{11} = \iint \langle n_1 | \mathbf{r}_{1a} \rangle \langle n_2 | \mathbf{r}_{2b} \rangle \left[ \hat{H}_a(\mathbf{r}_{1a}) + \hat{H}_b(\mathbf{r}_{2b}) + \frac{e^2}{r_{ab}} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} \right] \langle \mathbf{r}_{1a} | n_1 \rangle \langle \mathbf{r}_{2b} | n_2 \rangle d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (53.12)$$

де

$$\hat{H}_a(\mathbf{r}_{1a}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{e^2}{r_{a1}}; \quad \hat{H}_b(\mathbf{r}_{2b}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{e^2}{r_{b2}}$$

— гамільтоніани ізольованих атомів.

Недіагональний матричний елемент  $h_{12}$ , за означенням,

$$h_{12} = \iint \langle n_1 | \mathbf{r}_{1a} \rangle \langle n_2 | \mathbf{r}_{2b} \rangle \left[ \hat{H}_a(\mathbf{r}_{1a}) + \hat{H}_b(\mathbf{r}_{2b}) + \frac{e^2}{r_{ab}} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} \right] \langle \mathbf{r}_{1b} | n_1 \rangle \langle \mathbf{r}_{2a} | n_2 \rangle d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (53.13)$$

Введемо звичайну й обмінну густини заряду:

$$\rho_{a,n}(\mathbf{r}_{1a}) = e|\langle \mathbf{r}_{1a} | n \rangle|^2; \quad (53.14)$$

$$\rho_{ab,n}(\mathbf{r}_{1a}, \mathbf{r}_{1b}) = e\langle n | \mathbf{r}_{1a} \rangle \langle \mathbf{r}_{1b} | n \rangle \quad (53.15)$$

і згадаємо власні значення енергії для атома водню. Тоді

$$h_{11} = E_{n_1}^0 + E_{n_2}^0 + \frac{e^2}{r_{ab}} + \iint \frac{\rho_{a,n_1}(\mathbf{r}_{1a})\rho_{b,n_2}(\mathbf{r}_{2b})}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - \\ - \int \frac{e}{r_{a2}} \rho_{b,n_2}(\mathbf{r}_{2b}) d\mathbf{r}_2 - \int \frac{e}{r_{b1}} \rho_{a,n_1}(\mathbf{r}_{1a}) d\mathbf{r}_1. \quad (53.16)$$

Тут  $E_{n_1}^0, E_{n_2}^0$  — енергії електронів у ізольованих атомах у станах  $n_1$  і  $n_2$  відповідно; це власні значення гамільтоніанів  $\hat{H}_a(\mathbf{r}_{1a}), \hat{H}_b(\mathbf{r}_{2b})$ ;  $\frac{e^2}{r_{ab}}$  — енергія кулонівського відштовхування між ядрами; решта інтегралів описують кулонівську взаємодію одного ядра з електронною хмарою, орієнтованою відносно іншого ядра, і кулонівську енергію відштовхування між електронами.

Недіагональний матричний елемент

$$h_{12} = S^2 \left( E_{n_1}^0 + E_{n_2}^0 + \frac{e^2}{r_{ab}} \right) + \\ + \iint \frac{\rho_{ab,n_1}(\mathbf{r}_{1a}, \mathbf{r}_{1b})\rho_{ab,n_2}(\mathbf{r}_{2a}, \mathbf{r}_{2b})}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - \\ - S \int \frac{e}{r_{a2}} \rho_{ab,n_2}(\mathbf{r}_{2a}, \mathbf{r}_{2b}) d\mathbf{r}_2 - S \int \frac{e}{r_{b1}} \rho_{ab,n_1}(\mathbf{r}_{1a}, \mathbf{r}_{1b}) d\mathbf{r}_1. \quad (53.17)$$

Доданки, що входять до складу  $h_{12}$ , мають такий зміст, що й у формулі (53.16), з тією лише принциповою відмінністю, що в них звичайна густина заряду замінена на густину обмінну.

Інтеграли, що входять до складу  $h_{11}$ , називають *кулонівськими*, а інтеграли, що входять до складу  $h_{12}$ , — *обмінними*.

Уважно розглянувши інтеграли, переконуємося, що інтеграл перекриття  $S$ , а також усі кулонівські й обмінні інтеграли є функціями відстані  $R = r_{ab}$  і при  $R$ , яка прямує до нескінченності, експонентно зникають. Енергія

$$U^s(R) = \frac{h_{11} + h_{12}}{1 + S^2} \quad (53.18)$$

при  $R \rightarrow \infty$  зводиться до суми енергій двох атомів водню:

$$\lim_{R \rightarrow \infty} U^s(R) = E_{n_1}^0 + E_{n_2}^0.$$

У разі зменшення відстані  $R$  до порядку атомних розмірів у сумі  $h_{11}+h_{12}$  згідно з (53.17) великий внесок роблять доданки  $S^2 (E_{n_1}^0 + E_{n_2}^0)$ , бо на малих відстанях  $S$  становить порядку одиниці. Це знижує криву  $U^s(R)$  від асимптотичного значення  $E_{n_1}^0 + E_{n_2}^0$ .

При  $R \rightarrow 0$  кулонівські й обмінні інтеграли прямують до константи; домінуючим стає доданок  $S^2 \frac{e^2}{r_{ab}} \equiv S^2 \frac{e^2}{R}$ , який описує відштовхування ядер. Поблизу нуля крива  $U^s(R)$  різко зростає, утворюючи таким чином потенціальну яму.

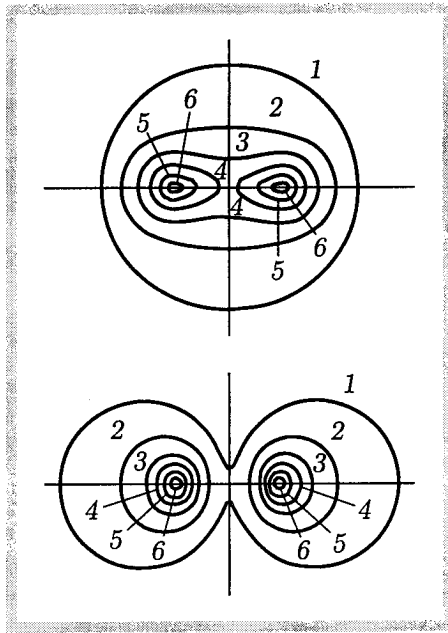


Рис. 26

На підставі добутих результатів робимо висновок, що тільки в станах з енергією електронів, що дорівнює  $U^s$ , ядра взаємно рухатимуться в обмеженій області простору, утворюючи молекули. В цьому стані координатна частина хвильової функції електронів симетрична, а спінова — антисиметрична. Електрони мають протилежно напрямлені спіни. Розподіл електронної густини виражається формулою

$$|\Phi_R^{(s)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 \equiv |u_1 \pm u_2|^2 = \rho_{a,n_1}(\mathbf{r}_{1a})\rho_{b,n_2}(\mathbf{r}_{2b}) + \rho_{a,n_1}(\mathbf{r}_{2a})\rho_{b,n_2}(\mathbf{r}_{1b}) \pm \text{Re } \rho_{ab,n_1}(\mathbf{r}_{1a}, \mathbf{r}_{1b})\rho_{ab,n_2}(\mathbf{r}_{2a}, \mathbf{r}_{2b}) \quad (53.19)$$

і має вигляд, як на рис. 26 (угорі — для симетричної функції  $\Phi_R^s$ , внизу — для антисиметричної  $\Phi_R^a$ ). Цифрами 1, 2, ..., 6 позначено рівні однакової електронної густини, що одержуються на площинах зрізу, паралельних площині 1, в якій розміщені обидва ядра молекули водню. Чим більший номер рівня, тим далі відповідна йому площина зрізу від площини 1. Зріз 6 — найближчий до піків електронної густини. Як бачимо, в разі симетричної функції  $\Phi_R^s$  електрони локалізуються в проміжку між ядрами, а в разі антисиметричної  $\Phi_R^a$  — переважно по різні боки від ядер  $a$  і  $b$ .

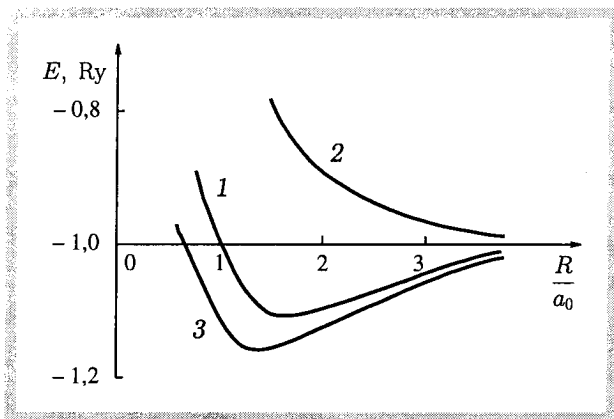


Рис. 27

Локалізація електронів зумовлюється впливом третього доданка у формулі (53.19) для густини електронного заряду. Завдяки обмінним густинам виникає й обмінна взаємодія у формулах (53.10)—(53.17). Під впливом обмінних взаємодій утворюється потенціальна яма для власного значення  $U^s$ , зображена на рис. 27. Через наявність потенціальних ям ядра рухаються в обмеженому об'ємі, отже, ядра  $a$  і  $b$  взаємно локалізуються, й утворюється молекула водню  $H_2$ . Крива 1 є графіком енергії  $U^s(R)$ , заданої формулою (53.10), коли за атомні функції беруться функції основного  $1s$  стану електрона в полі ядра. Спіни електронів напрямлені антипаралельно. Крива 2 зображає енергію  $U^a(R)$ , задану формулою (53.11). Спіни електронів напрямлені паралельно. Має місце взаємне відштовхування ядер. Крива 3 — експериментальне значення енергії взаємодії між ядрами в молекулі водню,  $R_{\min}/a_B = 1,4$ .

Розглядаючи молекулу водню, ми вперше так яскраво переконуємось у важливості квантових ефектів. З погляду класичної електроди-



наміки тут виникає парадоксальна ситуація: два електрони, що мають однойменні заряди, локалізуються в дуже вузькій області між ядрами. З квантової точки зору парадокса немає: електрони мають протилежно напрямлені спіни, і їх одночасна локалізація в одній і тій самій області згідно з принципом Паулі цілком можлива. Внаслідок симетрії задачі електрони локалізуються з однаковою полярністю відносно обох ядер. Тому зв'язок між ядрами  $a$  і  $b$  у молекулі  $H_2$  називають *гомеополярним*. Цей зв'язок називають також *ковалентним*, а ще — *хімічним*. Узагалі хімічний (або ковалентний) зв'язок — це зв'язок, що створюється між двома частинками спареними електронами, які мають протилежно напрямлені спіни.

Особливістю ковалентного зв'язку є його насиченість, яка полягає в тому, що після спарення електронів водневих атомів у молекулу  $H_2$  утворення молекули  $H_3$ , яка складалась би з трьох електронів і трьох ядер, не відбувається. Атом водню, наближаючися до молекули  $H_2$ , матиме спін електрона, паралельний спіну одного з електронів молекули водню. Відповідна комбінація координатної частини хвильової функції буде антисиметричною, а зумовлена нею потенціальна енергія взаємодії між ядрами буде типу  $U^a$ , тобто матиме відштовхувальний характер.

## 54

## ЯДЕРНА ЗАДАЧА ДЛЯ МОЛЕКУЛИ ВОДНЮ

Розглянемо рівняння, що описує рух ядер:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M}(\Delta_a + \Delta_b) + U^s(R) \right] \varphi_E(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) = E\varphi_E(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b). \quad (54.1)$$

Тут  $U^s(R)$  — потенціальна енергія взаємодії між ядрами, визначена в результаті розв'язання задачі про рух електронів у молекулі;  $R = |\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|$ ;  $M$  — маса ядра.

Знайдемо координати центра мас, увівши замість  $\mathbf{r}_a$  і  $\mathbf{r}_b$  нові змінні:

$$\begin{aligned} \mathbf{R} &= \mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b; \\ \mathbf{r} &= \frac{1}{2}(\mathbf{r}_a + \mathbf{r}_b). \end{aligned} \quad (54.2)$$

Таку заміну змінних уже було здійснено під час розгляду атома водню. Разом із новими координатами  $\mathbf{R}$  і  $\mathbf{r}$  виникають дві нові маси: маса центра мас  $M = 2M$  і зведена маса  $\mu = M/2$ . У результаті цих перетворень

рівняння (54.1) набирає вигляду

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{4M} \Delta_{\mathbf{r}} - \frac{\hbar^2}{M} \Delta_{\mathbf{R}} + U^s(\mathbf{R}) \right] \varphi_E(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \varphi_E(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (54.3)$$

Тепер змінні відокремлюються, і хвильову функцію шукаємо у формі добутку функції, що залежить від  $\mathbf{r}$ , на функцію, яка залежить від  $\mathbf{R}$ . Рух центра мас є рухом вільної частинки з масою  $2M$ . Поклавши

$$\varphi_E(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\hbar \mathbf{p} \mathbf{r}} \psi_\varepsilon(\mathbf{R}),$$

замість рівняння (54.3) дістаємо два рівняння. Перше описує вільний рух центра мас молекули,

$$\left( -\frac{\hbar^2}{4M} \Delta_{\mathbf{r}} \right) \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\hbar \mathbf{p} \mathbf{r}} = \frac{p^2}{4M} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\hbar \mathbf{p} \mathbf{r}},$$

а друге — відносний рух ядер,

$$\left( -\frac{\hbar^2}{M} \Delta_{\mathbf{R}} + U^s(\mathbf{R}) \right) \psi_\varepsilon(\mathbf{R}) = \varepsilon \psi_\varepsilon(\mathbf{R}). \quad (54.4)$$

Повна енергія молекули  $E$  є сумою кінетичної енергії центра мас  $\frac{p^2}{4M}$  та енергії відносного руху  $\varepsilon$ :

$$E = \frac{p^2}{4M} + \varepsilon. \quad (54.5)$$

Енергія відносного руху  $\varepsilon$  є фактично внутрішньою енергією молекули.

Тепер докладно вивчимо рівняння (54.4). Потенціальна енергія  $U(R)$ , графік якої наведено на рис. 27, має енергетичну яму. Оскільки функція  $U(R)$  залежить лише від відстані між ядрами, то гамільтоніан задачі в (54.4) є сферично-симетричним; орбітальний момент імпульсу є інтегралом руху.

Щоб у рівнянні (54.4) відокремити змінні, переходимо до сферичної системи координат  $\{R, \theta, \varphi\}$ . У результаті замість рівняння (54.4) матимемо таке:

$$\begin{aligned} \left( -\frac{\hbar^2}{M} \left( \frac{2}{R} \frac{d}{dR} + \frac{d^2}{dR^2} \right) + \frac{\hat{L}^2(\theta, \varphi)}{MR^2} + U(R) \right) \psi_\varepsilon(R, \theta, \varphi) = \\ = \varepsilon \psi_\varepsilon(R, \theta, \varphi). \end{aligned} \quad (54.6)$$

Функцію  $\psi_\varepsilon(R, \theta, \varphi)$  можна записати у вигляді добутку:

$$\psi_\varepsilon(R, \theta, \varphi) = \Phi_\varepsilon(R)Y_{LM_L}(\theta, \varphi). \quad (54.7)$$

У формулі (54.6)  $\hat{L}^2(\theta, \varphi)$  — оператор квадрата орбітального моменту імпульсу молекули. Власною функцією оператора  $\hat{L}^2(\theta, \varphi)$  є сферична функція  $Y_{LM_L}(\theta, \varphi)$ , властивості якої докладно описано в гл. 5.

Таким чином, задачу про відносний рух центра мас молекули поділено на задачу про обертальний рух, який описується рівнянням

$$\hat{L}^2(\theta, \varphi)Y_{LM_L}(\theta, \varphi) = \hbar^2 L(L+1)Y_{LM_L}(\theta, \varphi),$$

і задачу, що описує радіальний рух,

$$\left( -\frac{\hbar^2}{M} \left( \frac{d^2}{dR^2} + \frac{2}{R} \frac{d}{dR} \right) + \frac{\hbar^2 L(L+1)}{MR^2} + U(R) \right) \Phi_{\varepsilon L}(R) = \varepsilon \Phi_{\varepsilon L}(R). \quad (54.8)$$

Із рівняння (54.7) знаходимо обертові терми, надаючи квантовому числу  $L$  значень  $L = 0; 1; 2; \dots$ . Енергію обертального руху визначимо, розв'язавши рівняння (54.8) для радіального руху. Річ у тім, що треба знати розміри молекули, відстань між ядрами  $R_{ab}$ , а отже, й момент інерції  $M/2R_{ab}^2$ . Тоді енергія обертального руху дорівнюватиме  $\frac{\hbar^2 L(L+1)}{MR_{ab}^2}$ .

Необхідну рівноважну відстань між молекулами можна визначити з рівняння (54.8).

Перейдемо до розв'язання радіальної частини ядерної задачі. Треба знати аналітичний вигляд потенціальної енергії  $U(R)$ , яку схематично зображено на рис. 27. Усі інтеграли, що входять до складу (53.18) і визначають  $U(R)$ , відомі, для них є явні аналітичні вирази. П. М. Морс показав, що можна дібрати просту аналітичну функцію, яка цілком задовільно апроксимує потенціальну функцію  $U^s(R)$ , задану співвідношенням (53.18). Така функція називається *потенціалом Морса* й має вигляд

$$U(R) = V_0[\exp(-2a(R - R_0)) - 2\exp(-a(R - R_0))]. \quad (54.9)$$

Тут перший доданок описує частину потенціалу, пов'язану з відштовхуванням, яка зі збільшенням відстані швидко спадає до нуля. Другий доданок від'ємний; він зменшується зі зростанням відстані значно повільніше й характеризує міжмолекулярне притягання. Параметри  $a$  і  $R_0$  добирають так, щоб мінімум потенціалу був у точці  $R_0$  і  $V_0$  була

глибиною ями; константу  $a$  добирають з умови, щоб частоти коливання молекули, знайдені на основі формул (54.8) і (54.9), збігалися з добутими в експерименті. Можливі й інші аналітичні форми для функції  $U^s(R)$ .

У (54.8) розглядатимемо дискретні власні значення  $\varepsilon_n$ , для яких рух відбувається в обмеженій області. Почнемо з випадку  $L = 0$ . Покладемо, що  $\Phi_{\varepsilon_{n,0}}(R) = \frac{\langle R|n,0\rangle}{R}$ . Для хвильової функції  $\langle R|n,0\rangle$  матимемо рівняння

$$\left(-\frac{\hbar^2}{M} \frac{d^2}{dR^2} + U^s(R)\right) \langle R|n,0\rangle = \varepsilon_{n,0} \langle R|n,0\rangle. \quad (54.10)$$

Очевидно, що з погляду радіального руху обидва ядра, якщо вони зв'язані між собою спареними електронами, коливаються відносно певної рівноважної відстані  $R_{ab}$ , яка визначає точку мінімуму потенціалу  $U^s(R)$ . Розвинемо потенціальну енергію  $U^s(R)$  у ряд Тейлора біля точки мінімуму:

$$U^s(R) = U^s(R_{ab}) + \frac{1}{2}K(R - R_{ab})^2 + \dots \quad (54.11)$$

Величина

$$U^s(R_{ab}) = E_e \quad (54.12)$$

є енергією основного стану електронів у молекулі. Друга похідна

$$K = \left(\frac{d^2 U^s(R)}{dR^2}\right)_{R=R_{ab}} > 0 \quad (54.13)$$

має зміст константи квазіпружного зв'язку між ядрами молекули. Зокрема, у випадку потенціалу Морса  $R_{ab} = R_0$ ,  $U^s(R_{ab}) = -V_0$ ,

$$K = \left(\frac{d^2 U^s(R)}{dR^2}\right)_{R=R_{ab}} = 2V_0 a^2. \quad (54.14)$$

Підставимо вирази (54.11)—(54.13) у формулу (54.10), обмеживши-ся в розвиненні  $U^s(R)$  тільки квадратичними доданками. В результаті дістанемо відоме нам рівняння Шредінгера для гармонічного осцилятора

$$\left(-\frac{\hbar^2}{M} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{1}{2}K(R - R_{ab})^2\right) \langle R|n,0\rangle = \varepsilon_{n,0}^{(\text{кол})} \langle R|n,0\rangle, \quad (54.15)$$

$$\varepsilon_{n,0}^{(\text{кол})} = \varepsilon_{n,0} - E_e.$$

Воно визначає рівні енергії коливань молекули при  $L = 0$  і власні функції коливальних рівнянь. Ці величини відомі із задачі про гармонічний осцилятор.

Власні значення

$$\varepsilon_{n,0}^{(\text{кол})} = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0; 1; 2; \dots, \quad (54.16)$$

де  $\omega = \sqrt{2K/M}$  — частота коливань молекули. Власні функції

$$\langle R|n, 0\rangle = C_n H_n(\xi) e^{-\xi^2/2}, \quad \xi = \frac{R}{l}, \quad l = \sqrt{2\hbar/M\omega}, \quad (54.17)$$

де  $H_n(\xi)$  — поліном Остроградського—Ерміта. Зокрема, для потенціалу Морса частота  $\omega = a\sqrt{4V_0/m}$ . Знаючи  $\omega$ , можна визначити  $a$ . Повна хвильова функція ядерної задачі для випадку  $L = 0$

$$\psi_\varepsilon(R) = \frac{\langle R|n, 0\rangle}{R} Y_{00}(\theta, \varphi).$$

Енергія молекули визначається формулою

$$\varepsilon_{n,0} = E_e + \varepsilon_{n,0}^{(\text{кол})} = U^s(R_{ab}) + \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right). \quad (54.18)$$

Перший доданок означає енергію електронів у основному стані, другий — енергію  $n$ -го коливального рівня (при  $L = 0$ ) молекули. Як уже зазначалось, енергія коливань у  $\sqrt{m/M}$  разів менша від енергії електронів. У справедливості цього можна переконатися з формули (54.18). Дійсно, відстань  $R_{ab} \sim a_B$ . Тому

$$U^s(R_{ab}) \sim \frac{e^2}{a_B} \sim \frac{e^2}{R_{ab}} \sim \frac{\hbar^2}{mR_{ab}^2} \sim KR_{ab}^2,$$

що видно також із даних (54.14) для потенціалу Морса. В результаті

$$\frac{\hbar\omega}{U^s(R_{ab})} \sim \frac{\hbar\sqrt{K/M}}{\hbar^2/(mR_{ab}^2)} \sim \sqrt{m/M}. \quad (54.19)$$

Урахування обертальних рухів молекули ( $L \neq 0$ ) зумовить зміщення точки мінімуму потенціальної енергії. Замість рівняння (54.10), як впливає з (54.8), матимемо

$$\left( -\frac{\hbar^2}{M} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2 L(L+1)}{MR^2} + U^s(R) \right) \langle R|n, L\rangle = \varepsilon_{n,L} \langle R|n, L\rangle. \quad (54.20)$$

Підсумкова крива потенціальної енергії

$$U_1(R) = U^s(R) + \frac{\hbar^2 L(L+1)}{MR^2}$$

матиме мінімум у точці  $R_{ab}^1 = R_{ab} + \Delta R_{ab}$ . Зсув становитиме

$$\Delta R_{ab} = \frac{2\hbar^2 L(L+1)}{MR_{ab}^3 \left( \frac{d^2 U^s}{dR^2} \right)_{R=R_{ab}}} = \frac{2\hbar^2 L(L+1)}{MR_{ab}^2 K R_{ab}^2} R_{ab},$$

але  $K R_{ab}^2 \sim \frac{\hbar^2}{m R_{ab}^2}$ , отже, зсув точки мінімуму

$$\Delta R_{ab} \sim \frac{m}{M} R_{ab} L(L+1) \quad (54.21)$$

малий порівняно з  $R_{ab}$  і пропорційний  $L^2$ .

У (54.20) знову перейдемо до рівняння типу гармонічного осцилятора. Розвинемо потенціальну енергію в ряд:

$$\begin{aligned} U_L(R) &= U^s(R) + \frac{\hbar^2 L(L+1)}{MR^2} = \\ &= U^s(R_{ab}^L) + \frac{\hbar^2 L(L+1)}{M(R_{ab}^L)^2} + \frac{1}{2} K_L (R - R_{ab}^L)^2 + \dots \end{aligned} \quad (54.22)$$

У розвиненні обмежимося тільки квадратичними доданками. Тоді

$$\left( -\frac{\hbar^2}{M} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{K_L (R - R_{ab}^L)^2}{2} \right) \langle R|n, L\rangle = \varepsilon_{n,L}^{(\text{кол})} \langle R|n, L\rangle, \quad (54.23)$$

де тепер

$$K_L = \left( \frac{d^2 U^s(R)}{dR^2} + \frac{2\hbar^2 L(L+1)}{MR^4} \right)_{R=R_{ab}^L} \quad (54.24)$$

— енергія коливального руху

$$\varepsilon_{n,L}^{(\text{кол})} = \hbar \omega_L \left( n + \frac{1}{2} \right),$$

а частота коливань  $\omega_L = \sqrt{2K_L/M}$ . Власна функція

$$\langle R|n, L\rangle = C_n H_n(\xi) e^{-\xi^2/2}. \quad (54.25)$$



Описана тут картина, звичайно, наближена як із погляду найпростішого варіаційного підходу до визначення хвильової функції електронів, так і щодо розв'язання ядерної задачі. Тут складну криву потенціальної енергії  $U(R)$  навколо точки мінімуму апроксимуємо параболою (54.11). Тому висновки справедливі для невеликих квантових чисел  $n$ , що описують коливання молекули. Зауважимо також, що для молекули водню розроблено досконаліші методи розрахунку.

На початку розгляду задачі для молекули водню було зазначено, що спінами протонів нехтуватимемо. Таке нехтування недопустиме, коли досліджується мультиплетна спектральна картина газу молекул водню.

Очевидно, що хвильова функція протонів має бути не  $\varphi_E(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b)$ , а антисиметричною функцією за координатами й спінами протонів. У зв'язку з тим, що потенціальна енергія  $U^s(R)$ , задана в ядерній задачі (54.1), не залежить від спінів, маємо обмінне виродження. Це означає, що для протонів можливі дві комбінації власних функцій:

$$\varphi_E^a(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b, s_a, s_b) = \psi_E^s(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) \chi^a(s_a, s_b) \quad (54.31)$$

або

$$\varphi_E^a(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b, s_a, s_b) = \psi_E^a(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) \chi^s(s_a, s_b), \quad (54.32)$$

де  $\psi_E^s(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b)$  описує симетричну координатну частину функції, а  $\chi^a(s_a, s_b)$  — антисиметричну функцію двох спінів, задану схемою Юнга  $\begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \end{array}$ ; вона відповідає сумарному спіну  $s_a + s_b = 0$ , тобто спіновому синглету;  $\psi_E^a(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b)$  — антисиметрична координатна функція;  $\chi^s(s_a, s_b)$  — симетрична спінова функція, яка відповідає сумарному спіну, що дорівнює 1. З точки зору можливих проєкцій спіну маємо спіновий триплет для  $m_s = 1; 0; -1$ .

Симетричність чи антисиметричність координатної частини хвильової функції ядер  $a$  і  $b$  у молекулі водню означає її властивість змінювати знак у разі переставляння ядер  $a$  і  $b$ :  $a$  на місце  $b$ , а  $b$  на місце  $a$ . Це фактично означає заміну радіуса-вектора  $\mathbf{R}$  на  $-\mathbf{R}$ . За такої заміни відстань  $R$  не змінюється й ідеться про парність чи непарність хвильової функції. Якщо функцію розглядати у сферичній системі координат  $\mathbf{R}(R, \theta, \varphi)$ , то в разі заміни  $\mathbf{R} \rightarrow -\mathbf{R}$  маємо такі перетворення:

$$\begin{aligned} R &\rightarrow R; \\ \theta &\rightarrow \pi - \theta; \\ \varphi &\rightarrow \varphi + \pi. \end{aligned} \quad (54.33)$$



Отже, внаслідок заміни  $R \rightarrow -R$  радіальна частина функції не змінюється. Кутова частина власної функції ядер описується сферичними функціями  $Y_{LM_L}(\theta, \varphi)$ . Відомо, що парність сферичної функції  $Y_{LM_L}(\theta, \varphi)$  визначається квантовим числом  $L$ .

Функція  $Y_{LM_L}(\theta, \varphi)$  — парна відносно перетворень (54.33), якщо  $L$  парне, і непарна, коли  $L$  непарне. Отже, якщо в молекулі водню спіни протонів протилежно напрямлені, то обертальний рух молекули описується квантовими числами  $L = 0; 2; 4, \dots$  Таку молекулу водню називають *параводнем*. Якщо в молекулі водню спіни протонів паралельні й відбувається триpletне виродження, то обертальний рух молекули описується непарними квантовими числами  $L = 1; 3; 5; \dots$  Таку молекулу водню називають *ортоводнем*. У звичайному стані водень є сумішшю пара- й ортоводневих молекул  $H_2$ .

## 55

## КОВАЛЕНТНІ ТА ІОННІ ЗВ'ЯЗКИ В МОЛЕКУЛАХ

Метод Гайтлера—Лондона, на основі якого було розглянуто молекулу водню  $H_2$ , — найпростіший серед наближених методів квантової теорії молекул, але дуже ефективний. Згідно з цим методом хвильову функцію електронів будують як комбінацію хвильових функцій ізольованих атомів. З інших підходів до молекули водню згадаємо метод молекулярних орбіталей, в якому використовується розв'язок задачі про рух електронів у іоні  $H_2^+$ . Такий іон складається з двох ядер і одного електрона. Знайдена в цій задачі форма хвильової функції є вихідною для побудови пробної функції молекули водню  $H_2$ . Добута за такого підходу енергія зв'язку між протонами значно ближча до експериментального значення  $E = 2,296 \text{ Ry}$ .

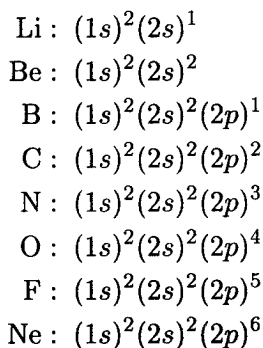
Проте використання атомних хвильових функцій дає змогу створити наочнішу картину утворення хімічних зв'язків між різними атомами періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва. Саме такий наближений, досить наочний підхід і використано в цьому параграфі.

Уже говорилося про насиченість ковалентного зв'язку й пояснювалося, чому не може утворитися молекула  $H_3$ . Аналогічними міркуваннями можна пояснити, чому два атоми гелію відштовхуються один від одного. Справді, нехай два атоми парагелію розташовуються на близькій відстані, такій, що починають набирати властивостей симетрії хвильових функцій. Нехай електрон одного атома, скажімо  $a$ , міняється

місцем з електроном іншого атома  $b$ . При цьому стани атомів не змінюються. Отже, міняються місцями електрони з однаково напрямленими спінами. Тому спінові частини хвильових функцій цих двох електронів будуть симетричними. Тоді координатні частини хвильових функцій — антисиметричні. Спричинена такою функцією обмінна густина заряду продовжуватиме відштовхування типу  $U^a$  з формули (53.11), яку було виведено для молекули  $H_2$ . Зазвичай на великих відстанях між атомами не діє слабе ван-дер-ваальсове притягання. Подібне має місце для атомів інертних газів Ne, Ar, Cr і Xe, електронні  $p$ -оболонки яких повністю заповнені й усі електрони мають попарно спарені спіни. На близьких відстанях між атомом інертного газу та довільним іншим атомом виникатимуть сили відштовхування, чим пояснюється неактивність атомів інертних газів щодо утворення хімічних зв'язків. Це є також причиною того, що інертні гази мають дуже низькі температури конденсації.

Розглянемо тепер особливості утворення хімічних зв'язків для атомів другого періоду періодичної системи Д. І. Менделєєва. Сюди належать елементи Li, Be, B, C, N, O, F, Ne, кожний з яких має спарені електрони внутрішніх і електрони зовнішніх оболонок. Останні (крім Ne) мають тенденцію до спарення з електронами інших атомів. Число електронів зовнішніх оболонок, які можуть спарюватися з електронами інших атомів, називають *валентністю атома*.

Елементи другого періоду мають такі електронні конфігурації:



Кожний період системи елементів закінчується атомом інертного газу із заповненою  $p$ -оболонкою.

Літій відкриває стовпчик атомів лужних елементів. Розподіл електронної густини в атомі літію зображено на рис. 28. Фізичний механізм утворення молекули  $Li_2$  подібний до розглянутої раніше схеми утворення молекули  $H_2$ . Однак енергія зв'язку тут набагато нижча. З форми розподілу електронної густини видно, що атом Li легко віддає для спа-

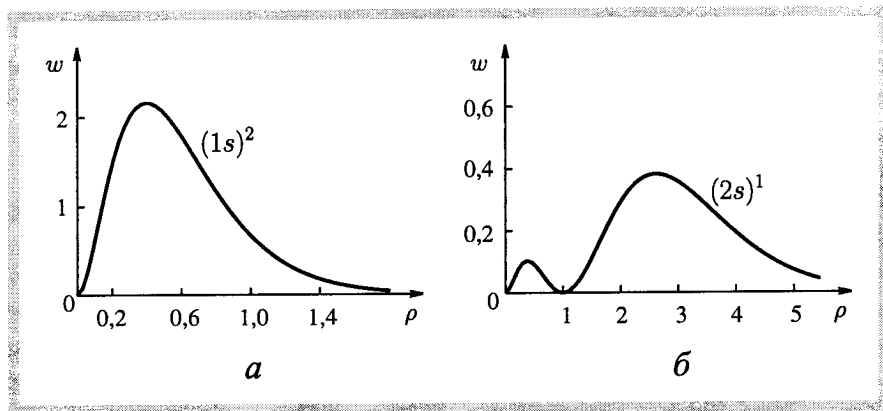


Рис. 28

рення свій електрон, оскільки він локалізований на значній відстані від ядра.

Літій активно вступає у взаємодію з воднем з утворенням молекули LiH. Хімічний зв'язок у цій молекулі має таку саму природу, як і в Li<sub>2</sub>. Відмінність полягає лише в тому, що щільність розподілу спарених електронів перетягується в напрямі ядра водню. Рівноважна відстань між ядрами в молекулі LiH приблизно дорівнює  $3a_B$ .

Розглянемо механізми утворення сполук з участю інших п'яти атомів другого періоду періодичної системи Д. І. Менделєєва. На рис. 29 схематично зображено енергії дисоціації молекул елементів другого періоду. Найстійкішими є молекули азоту й кисню. Це зумовлено специфікою хімічних зв'язків.

Спільною властивістю елементів другого періоду (крім Li і Ne) є незаповненість  $p$ -оболонки. Електрони таких недобудованих  $p$ -оболонки виявляють тенденцію до утворення *напрямлених хімічних зв'язків*. Напрявлені хімічні зв'язки (напрявлені валентності) характеризуються неоднорідним кутовим просторовим розподілом електронних хмар, унаслідок чого утворюються молекули, які мають просторову структуру певної симетрії.

Природа спрямлених валентностей зумовлена тим, що стани валентних  $p$ -електронів вільних атомів — вироджені. Кутовий розподіл електронних хмар описується сферичними функціями  $Y_{10}(\theta, \varphi)$ ,  $Y_{11}(\theta, \varphi)$  і  $Y_{1-1}(\theta, \varphi)$ . Процес утворення молекул якісно можна пояснити так. Атоми, які спочатку перебувають дуже далеко один від одного, зближуються на відстань, коли відчутним стає їх взаємовплив збудження.

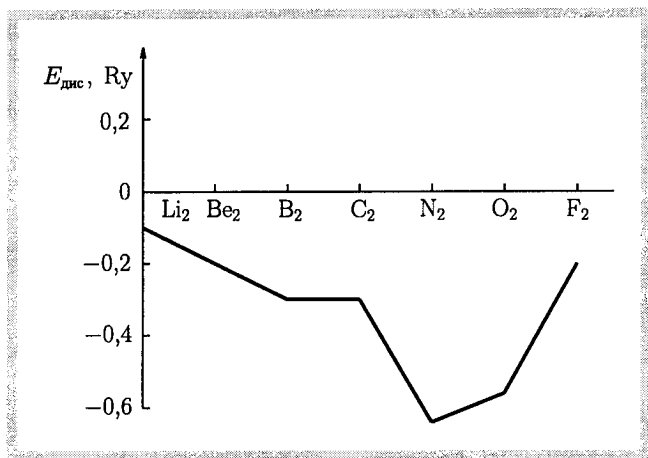


Рис. 29

Під дією потенціального поля такого збурення порушується сферична симетрія, що спричинює повне або часткове зняття виродження  $p$ -станів валентних електронів. Невироджені стани можна описати хвильовими функціями, які вже слід будувати у формі лінійних комбінацій сферичних функцій  $Y_{10}(\theta, \varphi)$ ,  $Y_{11}(\theta, \varphi)$  і  $Y_{1-1}(\theta, \varphi)$ . Дальше зближення атомів, що взаємодіють, веде до їх хімічного зв'язку в просторових напрямках, відбувається максимальне перекриття хвильових функцій електронів, які утворюють пару, й мінімальне перекриття хвильових функцій електронів, що входять у різні пари. Л. Паулінг показав, що саме при такій конфігурації електронних хмар досягається мінімум енергії молекул.

Розглянемо докладніше типи напрямлених хімічних зв'язків, які можуть реалізуватися за участю  $p$ -електронів. Із сферичних функцій  $p$ -станів можна побудувати такі дійсні  $p$ -орбіталі:

$$\begin{aligned}
 \langle \theta, \varphi | p_z \rangle &= Y_{10}(\theta, \varphi) = \sqrt{3/4\pi} \cos \theta; \\
 \langle \theta, \varphi | p_y \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}} [Y_{11}(\theta, \varphi) - Y_{1-1}(\theta, \varphi)] = \sqrt{3/4\pi} \sin \theta \sin \varphi; \\
 \langle \theta, \varphi | p_x \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_{11}(\theta, \varphi) + Y_{1-1}(\theta, \varphi)] = \sqrt{3/4\pi} \sin \theta \cos \varphi.
 \end{aligned} \quad (55.1)$$

Щільності ймовірностей цих орбіталей зосереджені в трьох взаємно перпендикулярних напрямках уздовж осей  $x$ ,  $y$  і  $z$ . Ядро атома лежить у початку координат. Наочно розподіл у просторі електронних хмар зображено на рис. 30, а у вигляді гантелеподібних ліній однакової густини.

Розглянемо електронні зв'язки, що можуть утворитися в молекулі азоту  $N_2$  (рис. 30, б). Напрями валентностей в кожному з двох атомів визначаються орбітальми (55.1). Отже, тільки один електрон першого атома може взаємодіяти лише з одним електроном другого атома  $N$  так, щоб електронна густина була розміщена на одній прямій, котра сполучає обидва ядра. Інакше кажучи,  $p_x$ -електрони з протилежно спрямованими спінами розташовуються між ядрами атомів. Два інших електрони першого атома азоту теж взаємодіють із двома електронами другого атома, але відповідні густини зарядів розміщені поза лінією, що сполучає ядра обох атомів\*. Маємо два типи зв'язків:  $\sigma$ -зв'язок і  $\pi$ -зв'язок.

*Електронний зв'язок називається  $\sigma$ -зв'язком, якщо густина заряду спарених електронів, яка відповідає йому, розміщена на осі, що сполучає ядра обох атомів.* Орбіталь, яка описує цей зв'язок, інваріантна перетворенню інверсії відносно довільної площини, що проходить крізь вісь, котра сполучає ядра двох атомів. Спрямуємо вісь  $Ox$  уздовж лінії, що проходить крізь ядра обох атомів. Очевидно, що орбіталь  $\langle \theta, \varphi | p_x \rangle$  саме й описуватиме  $\sigma$ -зв'язок. Дві інші орбіталі утворюють два  $\pi$ -зв'язки в молекулі  $N_2$ . Всі ці типи зв'язків зображено на рис. 30, б (де 1 —  $\sigma$ -зв'язок, 2 і 3 —  $\pi$ -зв'язки). Таким чином, у молекулі азоту утворюється потрійний зв'язок.

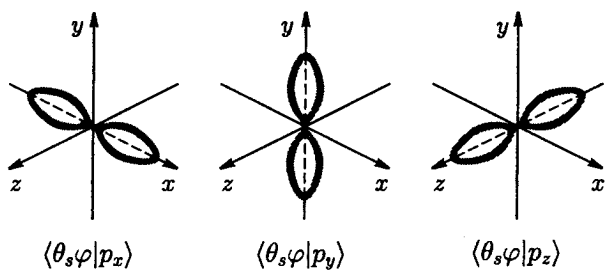
У випадку  $\pi$ -зв'язків ступінь перекривання електронних хмар значно менша, ніж у випадку  $\sigma$ -зв'язків. Тому  $\sigma$ -зв'язки набагато сильніші за  $\pi$ -зв'язки.

Особливе місце в природі посідає вуглець — основа всіх органічних сполук. Утворення хімічних зв'язків для атома вуглецю характеризується певною специфікою. Це пов'язано з тим, що валентна  $p$ -оболонка вуглецю, на відміну від атома азоту, містить лише два електрони. За такої електронної конфігурації атом вуглецю має дві валентності.

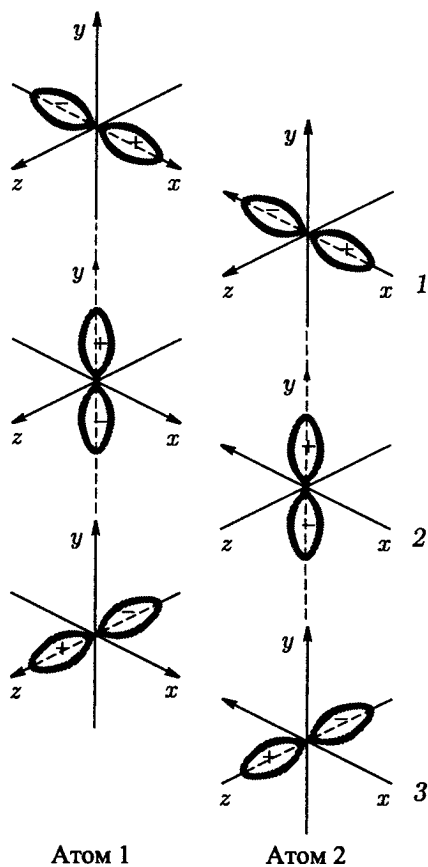
Виявляється, що вуглець може бути одно-, дво- або чотиривалентним. Зокрема, вуглець може утворювати радикали  $CH$  або  $CH_2$ , приєднуючи один або два одновалентних атоми водню. При цьому реалізується  $s - p$ -зв'язок.

Аби пояснити чотиривалентну поведінку вуглецю, треба сконструювати чотири напрямлені валентності. Відомо, що чотири валентності вуглецю напрямлені до вершин тетраедра. Можна припустити, що в разі утворення сполуки вуглецю, наприклад метану ( $CH_4$ ), електронна

\*Для наочності на рис. 30, б знаком «+» позначено напрям спіну електрона вгору, знаком «-» — вниз.



a



б

Рис. 30

структура перебудовується до такої:  $(1s)^2(2s)^1(2p)^3$ . Валентні стани характеризуються чотирма напрямками від центра до вершин тетраедра. Ці напрями мають такі комбінації, утворені з функції  $|s\rangle$ -стану і трьох функцій  $|p\rangle$ -стану (55.1):

$$\begin{aligned} |1\rangle &= \frac{1}{2}[|s\rangle + |p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle]; \\ |2\rangle &= \frac{1}{2}[|s\rangle + |p_x\rangle - |p_y\rangle - |p_z\rangle]; \\ |3\rangle &= \frac{1}{2}[|s\rangle - |p_x\rangle + |p_y\rangle - |p_z\rangle]; \\ |4\rangle &= \frac{1}{2}[|s\rangle - |p_x\rangle - |p_y\rangle + |p_z\rangle]. \end{aligned} \tag{55.2}$$

Функції (55.2) називають *гібридними  $sp$ -орбіталями*. Щоб побудувати вершини тетраедра, на які напрямлені валентності з центра, де міститься іон вуглецю, уявімо собі куб. У центрі куба — іон вуглецю. Візьмемо довільну вершину куба за вершину тетраедра й позначимо її 1, тоді три інші вершини тетраедра будуть віддалені одна від одної через одну вершину куба, якщо йти по його ребрах. Отже, якщо утворюється молекула  $\text{CH}_4$ , то координати ядер водню такі:

$$(1; 1; 1), \quad (1; -1; -1), \quad (-1; 1; -1), \quad (-1; -1; 1).$$

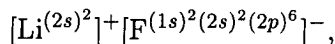
У природі відомі й інші стани атома вуглецю, який характеризується наявністю хімічних зв'язків, що задаються гібридними орбіталями  $sp^2$ : одна  $s$ -функція і дві  $p$ -функції. Такі гібридні орбітали напрямлені в просторі під кутом  $120^\circ$  одна до одної.

Розглянемо ще специфіку утворення хімічних зв'язків атомом кисню. Атом О має таку електронну конфігурацію:  $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$ . З чотирьох  $p$ -електронів два мають спарені, два — паралельні спіни. З трьох  $p$ -функцій типу (55.1) одна зайнята спареними електронами, а дві описують орієнтацію електронної густини двох валентних електронів. Отже, напрямлені валентності кисню орієнтовані під кутом  $90^\circ$ . Унаслідок спарювання двох валентних електронів атома кисню з електронами двох атомів водню утворюється молекула води ( $\text{H}_2\text{O}$ ) — одна з найважливіших природних сполук. Описана тут проста схема утворення молекули води у формі двох взаємно перпендикулярних валентних напрямів далека від справжньої картини. Молекула води має форму тетраедра, в центрі якого розташований іон кисню, а в напрямках до вершин розміщені густини зарядів спарених електронів. Дві вершини тетраедра заряджені позитивно, оскільки тут містяться протони водню, а дві інші

заряджені негативно, бо в тих напрямках розташовані електронні хмари неспарених електронів.

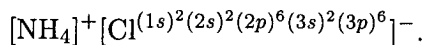
Молекула  $\text{H}_2\text{O}$  має великий дипольний момент, але найважливішою характеристикою води є утворення водневих зв'язків між її молекулами. Ланцюг молекули води утворюється приєднанням позитивної вершини  $\text{H}^+$  тетраедра однієї молекули  $\text{H}_2\text{O}$  до негативної вершини  $\text{O}^-$  неподіленої електронної пари іншої молекули  $\text{H}_2\text{O}$ . Вода становить систему таких ланцюгів. Відомо, що вода має дуже багато різноманітних модифікацій, які відрізняються своїми властивостями. Власне, кожна модифікація води характеризується різною просторовою структурою таких ланцюгів. Уздовж ланцюга молекул води відбуваються складні квантові процеси міграції електронів. Великий дипольний момент водневих ланцюгів зумовлює велику діелектричну сталу води та її добрі розчинні властивості.

**Іонні зв'язки.** Вище докладно розглянуто сполуки, котрі можуть утворювати атоми другого періоду періодичної системи Д. І. Менделєєва. Розгляд розпочато зі сполуки  $\text{LiH}$ . Як уже зазначалося, для цих сполук характерними є іонні зв'язки. Утворення сполуки  $\text{LiF}$  можна було б записати схемою



тобто фактично взаємодіють два іони — позитивно заряджений літій і негативний іон фтору — з оболонкою, характерною для інертних атомів.

Подібна, але складніша ситуація виникає у сполуці  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , яку схематично можна записати в такому вигляді:



Завдяки видовженій орбіті один із  $2s$ -електронів азоту (N) (див. рис. 28 розподіл  $2s$  електрона для Li) спарюється з одним із неспарених  $(3p)^5$ -електронів хлору (Cl), утворюючи на іоні хлору ( $\text{Cl}^-$ ) замкнену  $(3p)^6$ -електронну оболонку. Для іону азоту  $\text{N}^+$  виникає конфігурація електронів  $(1s)^2(2s)^1(2p)^3$ , яку ми розглянули для вуглецю. В результаті іон азоту  $\text{N}^+$  може приєднати чотири атоми водню H, утворюючи іон  $\text{NH}_4^+$  з чотирма  $\sigma$ -зв'язками, зв'язок же  $\text{NH}_4^+\text{Cl}^-$  називається *іонним зв'язком*.



## СИЛИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА. РЕЗОНАНСНА ВЗАЄМОДІЯ МІЖ АТОМАМИ

Продовжимо розгляд міжатомних і міжмолекулярних взаємодій. Дослід показує, що, крім сил, які пов'язані з обмінною взаємодією й експонентно спадають зі зростанням відстані, є ще сили, що спадають за степеневим законом і діють на великих відстанях між частинками. Такі сили виникають унаслідок взаємної поляризації молекул, що взаємодіють. Це сили Ван-дер-Ваальса, пропорційні  $1/R^6$ , і резонансні взаємодії між атомами, пропорційні  $1/R^3$ .

Розглянемо взаємодію між двома атомами водню, коли вони ще перебувають на великій відстані один від одного. Формально маємо гамільтоніан

$$\hat{H} = \hat{H}_e - \frac{\hbar^2}{2M}(\Delta_a + \Delta_b),$$

в якому

$$\hat{H}_e = \hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2) - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{ab}},$$

де

$$\hat{H}_a(1) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{e^2}{r_{a1}};$$

$$\hat{H}_b(2) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{e^2}{r_{b2}}.$$

Справедливе адіабатичне наближення. Хвильову функцію шукаємо у вигляді добутку двох функцій:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) = \varphi_R(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b),$$

де  $\varphi_R(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  описує рух електронів у разі фіксованої відстані між ядрами, а  $\chi(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b)$  описує рух ядер.

У рівнянні Шредінгера маємо електронну задачу

$$\hat{H}_e\varphi_R(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = U(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b)\varphi_R(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

і рівняння руху ядер

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M}(\Delta_a + \Delta_b) + U(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) \right] \chi(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) = E\chi(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b).$$

Власні значення  $U(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b)$  в електронній задачі є потенціальною енергією в задачі для руху ядер. Знайдемо  $U$ , коли атоми перебувають далеко один від одного. Тоді для розв'язання електронної задачі нам достатньо обмежитися теорією збурень, оскільки в гамільтоніані

$$\hat{H}_e = \hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2) + W$$

величина  $W$  мала порівняно з  $\hat{H}_a(1)$  і  $\hat{H}_b(2)$  і може трактуватись як збурення. Отже,  $U$  дорівнюватиме сумі власних значень гамільтоніана нульового наближення:

$$\hat{H}_e^0 = \hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2)$$

плюс поправка на  $W$ , яку шукають за теорією збурень. Щоб знайти цю поправку, треба знати хвильову функцію нульового наближення. За таку функцію беремо добуток двох власних функцій електронів у атомі водню:

$$\begin{aligned} \varphi_R^{(0)}(\mathbf{r}_{1a}, \mathbf{r}_{2b}) &= \langle \mathbf{r}_{1a} | n_1, l_1 \rangle \langle \mathbf{r}_{2b} | n_2, l_2 \rangle, \\ [\hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2)] \varphi_R^{(0)}(\mathbf{r}_{1a}, \mathbf{r}_{2b}) &= -\frac{e^2}{2a_B} \left( \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) \varphi_R^{(0)}(\mathbf{r}_{1a}, \mathbf{r}_{2b}). \end{aligned}$$

Фактично далі розглядається питання про ван-дер-ваальсову взаємодію між двома атомами водню, розташованими на відстані  $|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b| \gg \gg a_B$ . Звичайно, атоми перебувають в основному стані  $\langle \mathbf{r}_{1a} | 10 \rangle \langle \mathbf{r}_{2b} | 10 \rangle$ . Для  $U(R)$  матимемо

$$U(R) = -\frac{e^2}{2a_B} + \langle 00 | W | 00 \rangle + \sum'_{n_1 n_2} \frac{|\langle 00 | W | n_1, n_2 \rangle|^2}{E_{00} - E_{n_1 n_2}} + \dots$$

Тут

$$W = e^2 \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} \right), \quad R = |\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|,$$

де

$$\begin{aligned} \langle 00 | W | 00 \rangle &\equiv \langle 01, 01 | W | 10, 10 \rangle, \\ \langle 00 | W | n_1, n_2 \rangle &= \langle 01, 01 | W | n_1, n_2 \rangle. \end{aligned}$$

Маємо справу з двома віддаленими атомами. Тому  $R \gg r_{a1}$  і  $R \gg \gg r_{b2}$ . Замість  $r_{1b}$ ,  $r_{2a}$  та  $r_{12}$ , як видно з рис. 31, доцільно скористатися сумами:

$$\begin{aligned} r_{b1} &= -\mathbf{R} + \mathbf{r}_{a1}; \\ r_{a2} &= \mathbf{R} + \mathbf{r}_{b2}; \\ r_{12} &= -\mathbf{R} + \mathbf{r}_{b2} - \mathbf{r}_{a1}. \end{aligned}$$

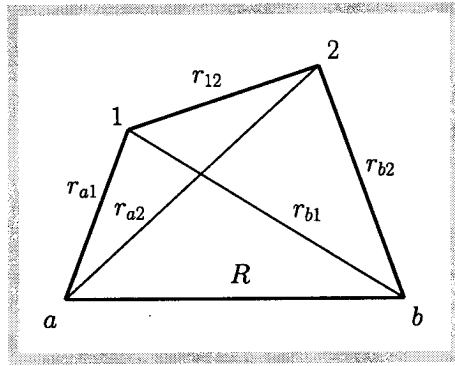


Рис. 31

Потенціальна енергія  $W$  визначається доданками

$$W = e^2 \left\{ \frac{1}{|R|} + \frac{1}{| -R + r_{b2} - r_{a1} |} - \frac{1}{|R + r_{b2}|} - \frac{1}{|R - r_{a1}|} \right\}, \quad (56.1)$$

в яких можна скористатися розкладаннями за степенями  $\frac{r_{1a}}{R}$  і  $\frac{r_{2b}}{R}$ , наприклад,

$$\frac{1}{|R + r_{a1}|} = \frac{1}{R} - \frac{r_{a1}R}{R^3} + \dots$$

Якщо такі розкладання виконати у виразі для  $W$ , то доданки типу  $1/R$  скоротяться, як це й мало б бути за умови електронейтральності обох атомів, і першими доданками в  $W$  будуть взаємодії дипольного характеру:

$$\begin{aligned} W &= e^2 (r_{1a} \nabla_a)(r_{2b} \nabla_b) \frac{1}{R} = e^2 r_{1a} \nabla_a \frac{r_{2b} R}{R^3} = \\ &= e^2 \left( \frac{r_1 r_{2b}}{R^3} - 3 \frac{(r_{1a} R)(r_{2b} R)}{R^5} \right). \end{aligned}$$

Напрямимо вісь  $z$  по  $R_{ab}$ . Тоді

$$W = \frac{e^2}{R^3} (x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2) = \frac{e^2}{R^3} w, \quad (56.2)$$

де  $w = x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2$ . У сферичній системі координат  $w$  залежатиме від кутів. Справді,

$$\begin{aligned} x_1 &= r_{1a} \sin \theta_1 \cos \varphi_1; & y_1 &= r_{1a} \sin \theta_1 \sin \varphi_1; & z_1 &= r_{1a} \cos \theta_1, \\ x_2 &= r_{2b} \sin \theta_2 \cos \varphi_2; & y_2 &= r_{2b} \sin \theta_2 \sin \varphi_2; & z_2 &= r_{2b} \cos \theta_2. \end{aligned}$$

Отже, з точністю до другого наближення теорії збурень

$$U = -\frac{e^2}{a_B} + \frac{e^2}{R^3} \langle 00|w|00 \rangle + \frac{e^2}{R^6} \sum'_{n_1 n_2} \frac{|\langle 00|w|n_1, n_2 \rangle|^2}{E_{00} - E_{n_1 n_2}}.$$

Матричний елемент  $\langle 00|w|00 \rangle = 0$ , бо  $w$  — непарна функція. Залишається  $U = -\frac{e^2}{a_B} - \frac{e^2}{R^6} A$ . Потенціал  $U' = -\frac{e^2}{R^6} A$  називають *потенціалом Ван-дер-Ваальса*. Інтенсивність взаємодії — константа  $A$  — становить

$$A = -\sum'_{n_1 n_2} \frac{|\langle 00|w|n_1, n_2 \rangle|^2}{E_{00} - E_{n_1 n_2}},$$

де енергія основного стану  $E_{00} = -\frac{e^2}{a_B}$ ; енергія збудженого стану двох ізольованих атомів  $E_{n_1 n_2} = -\frac{e^2}{2a_B} \left( \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right)$ ,  $n_1 \geq 1$ ,  $n_2 \geq 1$ , причому одна з нерівностей строга. Для матричного елемента  $\langle 00|w|n_1, n_2 \rangle$  маємо

$$\langle 00|w|n_1, n_2 \rangle = \iint \langle 10|r_{1a} \rangle \langle 10|r_{2b} \rangle w(r_{2b}|n_2) \langle r_{1a}|n_1 \rangle dr_{1a} dr_{2b}.$$

Знаменник у сумі, що визначає константу  $A$ , змінюється дуже повільно як функція  $n_1$  і  $n_2$ . Справді, мінімальне значення  $E_{n_1 n_2}$

$$E_{12} = -\frac{e^2}{2a_B} \left( 1 + \frac{1}{4} \right) = -\frac{e^2}{2a_B} \frac{5}{4}.$$

Максимальне значення дорівнює нулю, коли  $n_1 = n_2 = \infty$ . Отже, знаменник змінюється від  $-\frac{e^2}{a_B} + \frac{5}{8} \frac{e^2}{a_B} = -\frac{3}{8} \frac{e^2}{a_B}$  до  $-\frac{e^2}{a_B}$ . Тому його можна винести з-під суми й замінити сталою  $-\frac{e^2}{a_B}$ . Тоді, опустивши штрих біля знака суми, дістанемо

$$A = -\frac{a_B}{e^2} \sum_{n_1 n_2} |\langle 00|w|n_1, n_2 \rangle|^2 = -\frac{a_B}{e^2} \langle 00|w^2|00 \rangle.$$

Але  $w^2 = x_1^2 x_2^2 + y_1^2 y_2^2 + 4z_1^2 z_2^2 + \{\text{мішані добутки}\}$ , а середнє від мішаних добутків дорівнює нулю,  $\langle x_1^2 \rangle = a_B$ . Тоді  $\langle w^2 \rangle = 6a_B^4$ . Отже,

$$A \approx \frac{a_B}{e^2} 6a_B^4 = \frac{6a_B^5}{e^2}.$$

Таким чином, енергія

$$U = -\frac{e^2}{a_B} - \frac{6e^2 a_B^5}{R^6}. \quad (56.3)$$

За точніших оцінок значення знаменника маємо  $A = 6,47 \frac{a_B^5}{e^2}$ . Отже, знайдено закон ван-дер-ваальсової взаємодії між двома атомами водню

$$U_{B-B} = -6,47 \frac{e^2 a_B^5}{R^6}. \quad (56.4)$$

Ван-дер-ваальсова взаємодія відбувається між усіма атомами й молекулами. Значення константи  $A$  при цьому істотно не змінюються. Наявність ван-дер-ваальсової взаємодії між усіма атомами й молекулами є основною причиною наявності фазових переходів першого роду в системах, що складаються з атомів і молекул.

**Резонансні взаємодії.** Продовжимо розгляд далекодійчих взаємодій. Нехай один електрон перебуватиме в стані  $|0\rangle$ , а інший — у стані  $|n\rangle$ ; як індекс стану для спрощення далі братимемо лише головне квантове число  $n$ . Усе буде, як і раніше, з тією лише різницею, що такий терм  $|0n\rangle$  електронної задачі без урахування  $W$ , заданого в (56.1), — дворазово вироджений, бо енергія системи не залежить від того, який із двох атомів є в основному стані, а який — у збудженому. Правильні хвильові функції нульового наближення електронної задачі такі:

$$\begin{aligned} \varphi_1^{(0)}(\mathbf{r}_{1a}, \mathbf{r}_{2b}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle \mathbf{r}_{1a}|0\rangle \langle \mathbf{r}_{2b}|n\rangle + \langle \mathbf{r}_{1a}|n\rangle \langle \mathbf{r}_{2b}|0\rangle); \\ \varphi_2^{(0)}(\mathbf{r}_{1a}, \mathbf{r}_{2b}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle \mathbf{r}_{1a}|0\rangle \langle \mathbf{r}_{2b}|n\rangle - \langle \mathbf{r}_{1a}|n\rangle \langle \mathbf{r}_{2b}|0\rangle). \end{aligned}$$

Тоді у виразі для енергії

$$U = E_0^{(0)} + E_n^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots$$

вже в першому наближенні поправки не дорівнюють нулю:

$$E_{1,2}^{(1)} = \pm \frac{e^2}{R_{ab}^3} (\langle 0n|w|0n\rangle + \langle 0n|w|n0\rangle).$$

Тут

$$\begin{aligned} \langle 0n|w|n0\rangle &= \langle 0|x_1|n\rangle \langle n|x_2|0\rangle + \langle 0|y_1|n\rangle \langle n|y_2|0\rangle - \\ &- 2\langle 0|z_1|n\rangle \langle n|z_2|0\rangle = \langle n0|w|0n\rangle \end{aligned}$$

і, як у п. 55,

$$\begin{aligned} \langle 0n|w|0n \rangle &= \langle 0|x_1|0 \rangle \langle n|x_2|n \rangle + \langle 0|y_1|0 \rangle \langle n|y_2|n \rangle - \\ &- 2\langle 0|z_1|0 \rangle \langle n|z_2|n \rangle = \langle n0|w|n0 \rangle = 0. \end{aligned}$$

Отже,

$$E_{1,2}^{(1)} = \pm \frac{p^2}{R_{ab}^3} \Phi, \quad (56.5)$$

де  $p = |\langle 0|er|n \rangle|$  — значення дипольного моменту переходу між станами  $|0\rangle$  та  $|n\rangle$ , а

$$\Phi \equiv e^2 \frac{\langle 0|x_1|n \rangle \langle 0|x_2|n \rangle + \langle 0|y_1|n \rangle \langle 0|y_2|n \rangle - 2\langle 0|z_1|n \rangle \langle 0|z_2|n \rangle}{p^2}.$$

Таким чином, тут енергія взаємодії між атомами змінюється обернено пропорційно кубу, а не шостому степеню відстані, як у разі ван-дер-ваальсових взаємодій. Ці ефективні взаємодії називають резонансними диполь-дипольними взаємодіями.

У стаціонарному стані  $\varphi_1^0(\mathbf{r}_{1a}, \mathbf{r}_{2b})$  енергія системи

$$E_1 = E_0^{(0)} + E_n^{(0)} + E_1^{(1)},$$

а хвильова функція

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle \mathbf{r}_{1a}|0 \rangle \langle \mathbf{r}_{2b}|n \rangle + \langle \mathbf{r}_{1a}|n \rangle \langle \mathbf{r}_{2b}|0 \rangle) e^{-\frac{i}{\hbar} E_1 t}.$$

Для енергії і хвильової функції другого стаціонарного стану  $\varphi_2^0(\mathbf{r}_{1a}, \mathbf{r}_{2b})$  відповідно маємо

$$\begin{aligned} E_2 &= E_0^{(0)} + E_n^{(0)} + E_2^{(1)}; \\ \Psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle \mathbf{r}_{1a}|0 \rangle \langle \mathbf{r}_{2b}|n \rangle - \langle \mathbf{r}_{1a}|n \rangle \langle \mathbf{r}_{2b}|0 \rangle) e^{-\frac{i}{\hbar} E_2 t}. \end{aligned}$$

Розглянемо суперпозицію станів  $\Psi_1$  і  $\Psi_2$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_1 + \Psi_2) &= (\langle \mathbf{r}_{1a}|n \rangle \langle \mathbf{r}_{2b}|0 \rangle \cos \omega t + \\ &+ i \langle \mathbf{r}_{1a}|0 \rangle \langle \mathbf{r}_{2b}|n \rangle \sin \omega t) e^{-\frac{i}{\hbar} (E_0^{(0)} + E_n^{(0)}) t}, \end{aligned} \quad (56.6)$$

де  $\omega = \frac{1}{\hbar} \frac{p^2}{R_{ab}^3} \Phi$ . При  $t = 0$  маємо  $\cos \omega t = 1$ ,  $\sin \omega t = 0$ , і хвильова функція зображає стан, в якому перший атом збуджений, а другий — перебуває

в основному стані. Через час  $\tau = \pi/(2\omega)$  ця функція зображатиме стан, в якому вже другий атом буде збудженим, а перший перебуватиме в основному стані. Величина  $\tau$  характеризує час обміну збудженням між атомами. Збудження належить не кожному атомові окремо, а їм обом.

Цікаво зазначити, що резонансні взаємодії, на відміну від ван-дер-ваальсових, істотно не попарні. Щоб показати це, розглянемо три атоми, два з яких перебувають в основному стані, а один — у збудженому. Хвильова функція в нульовому наближенні є лінійною комбінацією, складеною з функцій

$$\langle \mathbf{r}_{1a}|n\rangle\langle \mathbf{r}_{2b}|0\rangle\langle \mathbf{r}_{3c}|0\rangle; \quad \langle \mathbf{r}_{1a}|0\rangle\langle \mathbf{r}_{2b}|n\rangle\langle \mathbf{r}_{3c}|0\rangle; \quad \langle \mathbf{r}_{1a}|0\rangle\langle \mathbf{r}_{2b}|0\rangle\langle \mathbf{r}_{3c}|n\rangle,$$

а саме:

$$\varphi^{(0)}(\mathbf{r}_{1a}, \mathbf{r}_{2b}, \mathbf{r}_{3c}) = C_1\langle \mathbf{r}_{1a}|n\rangle\langle \mathbf{r}_{2b}|0\rangle\langle \mathbf{r}_{3c}|0\rangle + C_2\langle \mathbf{r}_{1a}|0\rangle\langle \mathbf{r}_{2b}|n\rangle\langle \mathbf{r}_{3c}|0\rangle + C_3\langle \mathbf{r}_{1a}|0\rangle\langle \mathbf{r}_{2b}|0\rangle\langle \mathbf{r}_{3c}|n\rangle.$$

Збурення  $W$  у дипольному наближенні в системі трьох атомів матиме вигляд

$$W = e^2(\mathbf{r}_{1a}\nabla_a)(\mathbf{r}_{2b}\nabla_b)\frac{1}{R_{ab}} + e^2(\mathbf{r}_{1a}\nabla_a)(\mathbf{r}_{3c}\nabla_c)\frac{1}{R_{ac}} + e^2(\mathbf{r}_{2b}\nabla_b)(\mathbf{r}_{3c}\nabla_c)\frac{1}{R_{bc}} = W_{ab} + W_{ac} + W_{bc},$$

і, щоб знайти  $C_1, C_2, C_3$  й поправки до енергії першого порядку  $E^{(1)}$ , слід розв'язати однорідну систему лінійних рівнянь третього порядку

$$\begin{cases} [\langle 00n|W|00n\rangle - E^{(1)}]C_1 + \langle 00n|W|0n0\rangle C_2 + \langle 00n|W|n00\rangle C_3 = 0; \\ \langle 0n0|W|00n\rangle C_1 + [\langle 0n0|W|0n0\rangle - E^{(1)}]C_2 + \langle 0n0|W|n00\rangle C_3 = 0; \\ \langle n00|W|00n\rangle C_1 + \langle n00|W|0n0\rangle C_2 + [\langle n00|W|n00\rangle - E^{(1)}]C_3 = 0. \end{cases}$$

Матричні елементи обчислюємо, як і в п. 55. Наприклад,

$$\langle 00n|W|00n\rangle = \langle 00|W_{ab}|00\rangle\langle n|n\rangle + \langle 0n|W_{ac}|0n\rangle\langle 0|0\rangle + \langle 0n|W_{bc}|0n\rangle\langle 0|0\rangle = 0,$$

але

$$\begin{aligned} \langle 00n|W|0n0\rangle &= \langle 00|W_{ab}|0n\rangle\langle n|0\rangle + \langle 0n|W_{ac}|00\rangle\langle 0|n\rangle + \langle 0n|W_{bc}|n0\rangle\langle 0|0\rangle = \\ &= \langle 0n|W_{bc}|n0\rangle = V_{bc}. \end{aligned}$$

Тому

$$\begin{cases} -E^{(1)}C_1 - V_{bc}C_2 + V_{ac}C_3 = 0; \\ V_{bc}C_1 - E^{(1)}C_2 + V_{ab}C_3 = 0; \\ V_{ac}C_1 + V_{ab}C_2 - E^{(1)}C_3 = 0. \end{cases}$$

Умова існування нетривіального розв'язку цієї системи визначає шукану поправку до енергії в першому порядку теорії збурень. Отже, маємо

$$\det \begin{vmatrix} -E^{(1)} & V_{bc} & V_{ac} \\ V_{bc} & -E^{(1)} & V_{ab} \\ V_{ac} & V_{ab} & -E^{(1)} \end{vmatrix} = 0,$$

тобто  $E^{(1)}$  знаходимо з такого кубічного рівняння:

$$(E^{(1)})^3 - (V_{ab}^2 + V_{ac}^2 + V_{bc}^2)E^{(1)} - 2V_{ab}V_{ac}V_{bc} = 0.$$

Розв'язки кубічного рівняння подамо у вигляді

$$E_1^{(1)} = 2\sqrt{\frac{V_{ab}^2 + V_{ac}^2 + V_{bc}^2}{3}} \cos \frac{\alpha}{3};$$

$$E_{2,3}^{(1)} = -2\sqrt{\frac{V_{ab}^2 + V_{ac}^2 + V_{bc}^2}{3}} \cos \left( \frac{\alpha}{3} \pm \frac{\pi}{3} \right),$$

де

$$\cos \alpha = -\frac{2V_{ab}V_{ac}V_{bc}}{\sqrt{\left(\frac{V_{ab}^2 + V_{ac}^2 + V_{bc}^2}{3}\right)^3}}.$$

Далі побачимо, що один терм  $E_3^{(1)}$  зникає, якщо хоча б одна з між-атомних відстаней велика. Справді, пам'ятаючи, що, наприклад,  $V_{ab} = \langle 0n|W_{ab}|n0 \rangle \sim \frac{e^2}{R_{ab}^3}$ , матимемо

$$\alpha = \arccos \left( -\frac{V_{ab}V_{ac}V_{bc}}{\sqrt{\left(\frac{V_{ab}^2 + V_{ac}^2 + V_{bc}^2}{3}\right)^3}} \right) \approx \frac{\pi}{2} - \frac{V_{ab}V_{ac}V_{bc}}{\sqrt{\left(\frac{V_{ab}^2 + V_{ac}^2 + V_{bc}^2}{3}\right)^3}},$$

а

$$\cos \left( \frac{\alpha}{3} + \frac{\pi}{3} \right) = \sin \left( \frac{V_{ab}V_{ac}V_{bc}}{3\sqrt{\left(\frac{V_{ab}^2 + V_{ac}^2 + V_{bc}^2}{3}\right)^3}} \right) \approx \frac{V_{ab}V_{ac}V_{bc}}{3\sqrt{\left(\frac{V_{ab}^2 + V_{ac}^2 + V_{bc}^2}{3}\right)^3}}.$$



У результаті дістанемо

$$E_3^{(1)} \approx -\frac{2V_{ab}V_{ac}V_{bc}}{V_{ab}^2 + V_{ac}^2 + V_{bc}^2}.$$

Отже, резонансна диполь-дипольна взаємодія в цьому стані істотно три-частинкова: вона зникає, якщо хоча б одну частинку з групи віддалити на нескінченність.

Резонансна взаємодія в системі трьох частинок належить не якійсь одній із них, а всім трьом. Аналогічно випадку двох частинок [див. формулу (56.6)] вона «мандруватиме» між трьома частинками. Іншою особливістю резонансної взаємодії в системі трьох частинок є її неізотропність. Вона має мінімуми для певних взаємних розташувань трьох частинок. Подібна ситуація спостерігається й при розгляді резонансної взаємодії в групах більшого числа частинок.

Розвиток теорії резонансних взаємодій належить до актуальних задач сучасної квантової теорії.

## ТЕОРІЯ КВАНТОВИХ ПЕРЕХОДІВ

Досі розглядалися стаціонарні задачі, а саме: було досліджено енергетичні спектри частинок і щільність розподілу в стаціонарних станах. У цій главі дослідимо переходи між стаціонарними станами, що відбуваються під впливом зовнішніх збурень. Потенціали, які описують ці збурення, є явними функціями часу. Найпоширенішими й цікавими є задачі про електронні переходи в атомах, що спричинені дією електромагнітного поля. Розглянемо елементи загальної теорії квантових переходів. Почнемо з більш загального питання про визначення хвильової функції частинки в нестаціонарному стані.

## ІМОВІРНІСТЬ ПЕРЕХОДУ ПІД ВПЛИВОМ ЗОВНІШНЬОГО ПОЛЯ

Запишемо хвильове рівняння

$$i\hbar \frac{\partial \varphi(x, t)}{\partial t} = [\hat{H}_0(x) + \hat{V}(x, t)] \psi(x, t). \quad (57.1)$$

Тут гамільтоніан складається з двох операторів: оператора  $\hat{H}_0(x)$ , що характеризує гамільтоніан стаціонарної задачі, та оператора збурення  $\hat{V}(x, t)$ , який залежить від часу  $t$ . Під  $x$  розуміємо сукупність координат, що характеризують квантово-механічну систему.

Для гамільтоніана  $\hat{H}_0(x)$  запишемо таке стаціонарне рівняння Шре-  
дінгера:

$$\hat{H}_0(x) \langle x|n \rangle = E_n \langle x|n \rangle. \quad (57.2)$$

Система власних функцій  $\langle x|n \rangle$  та множина власних значень  $E_n$ , яка відповідає їй, вважаються відомими й заданими. Якщо потенціальна енергія  $\hat{V}(x, t) = 0$ , то рівняння (57.1) має стаціонарні розв'язки

$$\psi_0(x, t) = \langle x|n \rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \langle x|n \rangle.$$

Якщо  $\hat{V}(x, t)$  не дорівнює нулю, то стаціонарних розв'язків не існує. Стан частинки і його еволюція з часом описуються функцією  $\psi(x, t)$ . Проте, коли  $\hat{V}(x, t)$  мале, то цю еволюцію можна звести до переходів між станами стаціонарної задачі. Щоб знайти розв'язки рівняння (57.1) саме такого типу, скористаємося зображенням взаємодії.

Введемо оператор

$$\hat{S}_0(x, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0(x) t},$$

що описує еволюцію системи, пов'язану з гамільтоніаном  $\hat{H}_0(x)$ . Використовуючи оператор  $\hat{S}_0(x, t)$ , запишемо хвильову функцію у вигляді

$$\psi(x, t) = \hat{S}_0(x, t) \tilde{\psi}(x, t), \quad (57.3)$$

де  $\tilde{\psi}(x, t)$  — хвильова функція в зображенні взаємодії. Підставивши вираз (57.3) у хвильове рівняння (57.1), дістанемо

$$i\hbar \frac{\partial \tilde{\psi}(x, t)}{\partial t} = \hat{S}_0^+(x, t) \hat{V}(x, t) \hat{S}_0(x, t) \tilde{\psi}(x, t). \quad (57.4)$$

Тут використано рівняння руху для оператора  $\hat{S}_0(x, t)$

$$i\hbar \frac{\partial \hat{S}_0}{\partial t} = \hat{H}_0(x) \hat{S}_0(x, t),$$

а також унітарність оператора еволюції:

$$\hat{S}_0^+(x, t) \hat{S}_0(x, t) = 1.$$

Запишемо оператор збурення в зображенні взаємодії

$$\tilde{V}(x, t) = \hat{S}_0^+(x, t) \hat{V}(x, t) \hat{S}_0(x, t).$$

Тоді рівняння руху (57.4) матиме вигляд

$$i\hbar \frac{\partial \tilde{\psi}(x, t)}{\partial t} = \tilde{V}(x, t) \tilde{\psi}(x, t). \quad (57.5)$$

Будемо шукати функцію  $\tilde{\psi}(x, t)$  у вигляді розвинення в ряд за власними функціями оператора  $\hat{H}_0(x)$ :

$$\tilde{\psi}(x, t) = \sum_n C_n(t) \langle x|n \rangle. \quad (57.6)$$

Для вихідної функції  $\psi(x, t)$  матимемо

$$\psi(x, t) = \hat{S}_0(x, t) \tilde{\psi}(x, t) = \sum_n C_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \langle x|n \rangle. \quad (57.7)$$

Відповідно до принципу суперпозиції величина  $|C_n(t)|^2$  означає ймовірність того, що в момент часу  $t$  стан частинки збігатиметься зі стаціонарним станом  $e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \langle x|n \rangle$ .

Таким чином, використавши зображення взаємодії і розвинення за власними функціями стаціонарної задачі, ми описали мовою ймовірностей еволюції зміни в часі стаціонарних станів гамільтоніана  $\hat{H}_0(x)$ .

Підставимо (57.6) у рівняння (57.5), помножимо обидві частини рівності на  $\langle n|x \rangle$  і проінтегруємо по координатах  $x$ . Для коефіцієнтів  $C_n(t)$  дістанемо

$$i\hbar \frac{\partial C_n(t)}{\partial t} = \sum_{n'} \langle n|\tilde{V}(x, t)|n' \rangle C_{n'}(t). \quad (57.8)$$

Це рівняння еквівалентне рівнянню (57.1). Проінтегруємо його за певних граничних умов. Граничні умови виберемо залежно від типу збурення. Далі вважатимемо, що збурення  $V(t)$  включається в момент  $t = 0$

і триває скінченний інтервал часу  $\tau$ . Форма залежності  $V(t)$  від  $t$  на інтервалі  $(0, \tau)$  поки що не конкретизується. Припускаємо, що в час  $t \leq 0$  частинка перебувала в певному стаціонарному стані  $\langle x|m \rangle$ :

$$\psi(x, t) \Big|_{t \leq 0} = e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t} \langle x|m \rangle \Big|_{t \leq 0}.$$

Це означає, що при  $t \leq 0$  у розвиненні (57.7) був лише один доданок з  $n = m$ , для якого  $C_m(t) = 1$ . Звідси випливають граничні умови для коефіцієнтів  $C_n(t)$  у рівнянні (57.8):

$$C_n(t) \Big|_{t \leq 0} = \delta_{nm}. \quad (57.9)$$

Розв'яжемо рівняння (57.8). Якщо збурення мале, то можемо скористатися методом послідовних наближень, узявши за нульове наближення початкове значення  $C_n(t) = \delta_{nm}$ . Послідовність наближень для рівняння (57.8) виглядатиме так:

$$C_n^{(0)}(t) = \delta_{nm}; \quad (57.10)$$

$$C_n^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \langle n|\tilde{V}(x, t_1)|m \rangle dt_1 + \delta_{nm}; \quad (57.11)$$

$$C_n^{(2)} = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \sum_k \int_0^t \langle n|\tilde{V}(x, t_1)|k \rangle \int_0^{t_1} \langle k|\tilde{V}(x, t_2)|m \rangle dt_2 dt_1 + \\ + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \langle n|\tilde{V}(x, t_1)|m \rangle dt_1 + \delta_{nm}; \quad (57.12)$$

.....

$$C_n^{(N)}(t) = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^N \int_0^t \int_0^{t_1} \dots \int_0^{t_{N-1}} \langle n|\tilde{V}(x, t_1)\tilde{V}(x, t_2) \dots \\ \dots \tilde{V}(x, t_N)|m \rangle dt_1 \dots dt_N + \\ + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^{N-1} \int_0^t \dots \int_0^{t_{N-2}} \langle n|\dots|m \rangle dt_1 \dots dt_{N-1} + \dots + \delta_{nm}. \quad (57.13)$$

Як бачимо, інтеграли мають однакову структуру. Їхні верхні межі інтегрування спадають, а нижні — однакові. Матричні елементи потенціалу

$\tilde{V}(x, t)$  залежать від часу. Перший матричний елемент має час  $t_1$ , а останній — час  $t_N$ , причому  $t_1 > t_2 > \dots > t_N$ . Інтегрування по часу виконується послідовно, спочатку по  $t_N$  від 0 до  $t_{N-1}$ , далі по  $t_{N-1}$  від 0 до  $t_{N-2}$ , і т. д. Наприкінці інтегрують по  $t_1$  від 0 до  $t$ .

Зрозуміло, що інтеграли

$$\int_0^t \int_0^{t_1} \dots \int_0^{t_{N-1}} \tilde{V}(t_1) \dots \tilde{V}(t_N) dt_1 \dots dt_N$$

та

$$\int_0^t \dots \int_0^t \tilde{V}(t_1) \dots \tilde{V}(t_N) dt_1 \dots dt_N$$

істотно відрізняються: область інтегрування в другому інтегралі в  $N!$  більша за область інтегрування в першому, й інтегрування по  $t_1, \dots, t_N$  у першому виконується послідовно, а в другому — в будь-якому порядку. Якщо в другому інтегралі інтегрувати послідовно, то дістанемо  $N!$  таких інтегралів, як перший. Тому можемо записати

$$\begin{aligned} & \int_0^t \int_0^{t_1} \dots \int_0^{t_{N-1}} dt_1 \dots dt_N \tilde{V}(t_1) \dots \tilde{V}(t_N) = \\ & = \frac{1}{N!} \hat{T} \int_0^t \dots \int_0^t dt_1 \dots dt_N \tilde{V}(t_1) \dots \tilde{V}(t_N), \end{aligned}$$

де  $\hat{T}$  — символ хронологічного впорядкування, який забезпечує послідовність інтегрування по впорядкованому часу.

Застосувавши це означення для коефіцієнтів (57.13), матимемо

$$\begin{aligned} C_n^{(N)}(t) = \hat{T} \left\{ \frac{1}{N!} \frac{1}{(i\hbar)^N} \langle n | \left( \int_0^t \tilde{V}(t_1) dt_1 \right)^N | m \rangle + \right. \\ \left. + \frac{1}{(N-1)!} \frac{1}{(i\hbar)^{N-1}} \langle n | \left( \int_0^t \tilde{V}(t_1) dt_1 \right)^{N-1} | m \rangle + \dots + \langle n | m \rangle \right\}. \quad (57.14) \end{aligned}$$

При  $N \rightarrow \infty$  вираз для коефіцієнтів  $C_n(t)$  можна подати у вигляді  $T$ -експоненти:

$$C_n(t) = \langle n | \hat{T} e^{\frac{1}{i\hbar} \int_0^t \tilde{V}(t) dt} | m \rangle, \quad (57.15)$$

що є символічним записом нескінченного ряду (57.14).

Отже, знайдено загальну форму для  $C_n(t)$ , яка справедлива навіть тоді, коли  $\tilde{V}(t)$  не є малою величиною порівняно з  $\hat{H}_0$ . Оскільки при  $t \leq 0$  маємо  $|C_n(t)|^2 = \delta_{nm}$ , то  $|C_n(t)|^2$  для  $t \geq 0$  має зміст імовірності переходу зі стану  $\langle x|m \rangle$  у стан  $\langle x|n \rangle$  за інтервал часу  $t$ . Саме цю характеристику й треба було знайти.

Формула (57.15) надто складна для практичних розрахунків. У задачах, де  $\hat{V}(t)$  є збуренням порівняно з  $\hat{H}_0$ , для  $C_n(t)$  достатньо обмежитися першим наближенням, що задається формулою (57.11).



## ІМОВІРНІСТЬ ПЕРЕХОДУ ЗА ОДИНИЦЮ ЧАСУ

Розглянемо ймовірність переходу зі стану  $\langle x|m \rangle$  у стан  $\langle x|n \rangle$  за час  $t$  за формулою (57.11) для  $C_n(t)$ .

Обмежимося двома випадками. В першому випадку вважатимемо, що збурення, яке діє на інтервалі  $(0, \tau)$ , не залежить від часу:

$$V(x, t) = \begin{cases} V(x), & 0 \leq t \leq \tau; \\ 0, & t < 0, t > \tau, \end{cases} \quad (58.1)$$

а в другому — що збурення  $V(x, t)$  є гармонічною функцією часу:

$$V(x, t) = \begin{cases} V(x)e^{\pm i\omega t}, & 0 \leq t \leq \tau; \\ 0, & t < 0, t > \tau. \end{cases} \quad (58.2)$$

Не слід думати, що тут розглядаються дуже окремі випадки. Є багато задач, в яких збурення змінюється повільно, й можна знайти такий інтервал  $(0, \tau)$ , коли воно буде практично сталим. Другий випадок є прототипом задач про квантові переходи під впливом слабкого електромагнітного випромінювання.

1. Розглянемо спочатку випадок збурення, заданого співвідношенням (58.1). Обмежимося першим наближенням для коефіцієнтів  $C_n(t)$ . Із формули (57.11) випливає, що для  $n \neq m$

$$|C_n(\tau)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^\tau \langle n | \tilde{V}(t) | m \rangle dt \right|^2.$$

Розкриємо зображення взаємодії в матричному елементі:

$$\begin{aligned} \langle n | \tilde{V}(t) | m \rangle &= \langle n | e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} V(x) e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} | m \rangle = \\ &= \int \langle n | x \rangle e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} V(x) e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \langle x | m \rangle dx = \\ &= e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t} \langle n | V(x) | m \rangle = e^{i\omega_{nm}t} \langle n | V(x) | m \rangle, \end{aligned}$$

де  $\omega_{nm} = \frac{E_n - E_m}{\hbar}$  — частота переходу зі стану  $|m\rangle$  у стан  $|n\rangle$ . Проінтегруємо рівняння (57.11) по часу  $t$ . Дістанемо

$$|C_n(\tau)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} |\langle n | V | m \rangle|^2 \left| \frac{e^{i\omega_{nm}\tau} - 1}{i\omega_{nm}} \right|^2 = \frac{1}{\hbar^2} |\langle n | V | m \rangle|^2 F_{nm},$$

де

$$F_{nm} = \frac{\sin^2(\omega_{nm}\tau/2)}{\omega_{nm}^2/4}. \quad (58.3)$$

Отже, ймовірність переходу складається з двох множників: квадрата матричного елемента збурення  $|\langle n | V | m \rangle|^2$ , про який ітиметься далі, та функції  $F_{nm}$ . Остання має різний максимум для частот  $\omega_{mn}$ , що лежать в інтервалі

$$-\frac{2\pi}{\tau} \leq \omega_{mn} \leq \frac{2\pi}{\tau},$$

або відповідно для енергій  $E_n - E_m$  в інтервалі

$$-\frac{2\pi\hbar}{\tau} \leq E_n - E_m \leq \frac{2\pi\hbar}{\tau}. \quad (58.4)$$

Припускається, що матричні елементи майже сталі в інтервалі (58.4) (рис. 32). Тоді вираз (57.11) описує ймовірність переходу зі стану  $|m\rangle$  у довільний із таких станів  $|n\rangle$ , для яких різниця  $E_n - E_m$  лежить у межах (58.4). Якщо збурення триває протягом часу  $\tau$ , то фактично з одних лише енергетичних вимірювань не можна встановити, в який саме зі станів  $E_n$  відбувся перехід, бо діє співвідношення невизначеності

$$\Delta E \tau \geq \hbar.$$

Тому замість імовірності (57.11) введемо сумарну ймовірність  $W_{mn}(\tau)$ , яка дорівнює сумі ймовірностей переходу зі стану  $|m\rangle$  у всі стани  $|n\rangle$ , що допускаються співвідношенням (58.4).



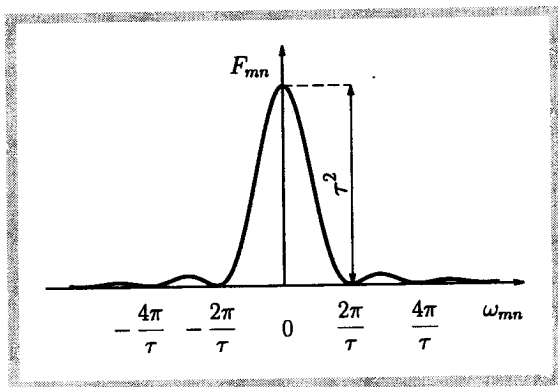


Рис. 32

Нехай  $\rho(E_n)$  дорівнює числу станів  $|n\rangle$ , що припадають на одиничний інтервал енергії біля  $E_n$ . Тоді

$$W_{mn}(\tau) = \int_{|E_n - E_m| < \frac{2\pi\hbar}{\tau}} |C_n(\tau)|^2 \rho(E_n) dE_n.$$

Інтегрування можна здійснити по всій області  $E_n$ , якщо апроксимувати  $F_{nm}$  відповідною  $\delta$ -функцією:

$$F_{mn} = c\delta(E_n - E_m),$$

причому  $\int F_{mn} dE_n = c$ . Підставивши значення  $F_{mn}$ , дістанемо вираз для константи  $c$ :

$$\int \frac{\sin^2(\omega_{nm}\tau/2)}{\omega_{nm}^2/4} dE_n = 2\hbar\tau \int \frac{\sin^2 x}{x} dx = 2\pi\hbar\tau = c.$$

Для  $W_{mn}(\tau)$  матимемо вираз

$$W_{mn}(\tau) = \frac{2\pi\tau}{\hbar} \int |\langle n|V|m\rangle|^2 \delta(E_n - E_m) \rho(E_n) dE_n$$

або

$$W_{mk}(\tau) = \frac{2\pi\tau}{\hbar} |\langle k|V|m\rangle|^2 \rho(E_m),$$

де під  $|k\rangle$  розумітимемо стани з  $E_k = E_m$ . Звідси ймовірність переходу за одиницю часу  $w_{mk} = \frac{W_{mk}(\tau)}{\tau}$

$$w_{mk} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle k|V|m\rangle|^2 \rho(E_m) \Big|_{E_k=E_m}. \quad (58.5)$$

Ця формула, звичайно, описує ймовірності переходів у неперервному спектрі; тут  $\rho(E_m)$  означає щільність початкових станів з енергією  $E_m$ .

2. Розглянемо другий випадок, коли потенціал збурення визначається формулою (58.2). Переходячи від формули (58.2) до (58.3), у матричному елементі  $\langle n|\tilde{V}(t)|m\rangle$  матимемо

$$\langle n|\tilde{V}(t)|m\rangle = e^{i(\omega_{nm} \pm \omega)t} \langle n|V(x)|m\rangle.$$

Отже, результати інтегрування по часу будуть абсолютно однаковими, тільки у функції  $F_{mn}(\tau)$  замість частоти  $\omega_{nm} = \omega_n - \omega_m$  буде  $\omega_{nm} \pm \omega$ , де  $\omega$  — частота гармонічного збурення. Закон збереження енергії, який впливає з вигляду функції  $F_{mn}$ , вимагає, щоб переходи відбувалися в такі стани  $|n\rangle$ , для яких виконується рівність

$$E_n - E_m \pm \hbar\omega = 0.$$

Якщо  $E_n = E_m + \hbar\omega$ , то маємо переходи з поглинанням, а якщо  $E_n = E_m - \hbar\omega$ , — переходи з випромінюванням. Тут також можна вивести формулу для ймовірності переходу за одиницю часу, якщо замість  $\rho(E_n)$  підставити щільності таких початкових станів, для яких енергія кінцевого стану  $|n\rangle$  буде відповідно

$$E_n = E_m + \hbar\omega \quad \text{або} \quad E_n = E_m - \hbar\omega. \quad (58.6)$$

Якщо збурення є електромагнітним полем, то  $\rho(E_m \pm \hbar\omega)$  дорівнює щільності станів випромінювання з частотою  $\omega = (E_n - E_m)/\hbar$ . Остаточню тут матимемо

$$w_{mk}^{\pm} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle k|V|m\rangle|^2 \rho(E_m \pm \hbar\omega) \Big|_{E_k = E_m \pm \hbar\omega}. \quad (58.7)$$

Добуті формули можна використати, зокрема, під час розгляду взаємодії атома з електромагнітним полем. Якщо стани  $|m\rangle$  та  $|n\rangle$  відповідають станам із дискретними значеннями енергії, матимемо переходи, пов'язані з поглинанням або вимушеним випромінюванням. Якщо початковий стан  $|m\rangle$  належить дискретному спектрові, а кінцевий стан  $|k\rangle$  — неперервному, то матричний елемент  $W_{mk}$  описуватиме ймовірність фотоефекту.

## ПЕРЕХОДИ ПІД ВПЛИВОМ ЕЛЕКТРОМАГНІТНОГО ПОЛЯ

Нехай атом перебуває в слабкому електромагнітному полі, під впливом якого електрони переходять з одних станів у інші. При цьому атом випромінює або поглинає фотони з енергією  $\hbar\omega$ . Це чітко видно з формул (58.6) і (58.7), де енергія фотона дорівнює різниці енергій початкового й кінцевого станів опромінюваної системи. Отже, тут квантові стани атомів і дискретні стани випромінювання розглядаються як газ фотонів. Тому послідовна теорія квантових переходів під впливом опромінення вимагає квантування не тільки електронних станів, а й електромагнітного поля. Квантоване поле випромінювання можна розглядати як сукупність гармонічних осциляторів:  $n$ -й збуджений стан осцилятора (з частотою  $\omega_n$ ) відповідає наявності  $n$  фотонів з енергією  $n\hbar\omega$ .

При великих значеннях  $n$  стани квантового осцилятора можна описувати класичною теорією (див. рис. 17), порівнявши квантову щільність розподілу, наприклад, для станів із  $n \sim 10$  зі щільністю в мікромеханічному розподілі осцилятора з тією самою енергією  $(10 + 1/2)\hbar\omega$ . Слід сподіватися, що наближене напівкласичне трактування поля дасть правильні результати тоді, коли на систему (атом) діятиме поле великої інтенсивності.

Урахувавши це все, перейдемо до розгляду теорії квантових переходів під впливом електромагнітного поля, трактуючи останнє за класичною теорією.

Електромагнітне поле описуватиметься векторним потенціалом

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 2jA_0 \cos(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t) = A_0 j e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)} + A_0 j e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)},$$

де  $\mathbf{j}$  — одиничний вектор поляризації;  $\omega$  — частота;  $\mathbf{k}$  — хвильовий вектор. Амплітуду  $A_0$  визначимо з умови, що густина енергії поля дорівнює  $\frac{N}{V}\hbar\omega$ . Напруженості електричної та магнітної складових поля становитимуть відповідно

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = -\frac{2j\omega}{c} A_0 \sin(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t); \quad (59.1)$$

$$\mathbf{H} = \text{rot } \mathbf{A} = -2A_0 [\mathbf{j} \times \mathbf{k}] \sin(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t). \quad (59.2)$$

Густина енергії поля

$$\frac{\langle \mathbf{E}^2 \rangle}{4\pi} = \frac{A_0^2}{4\pi T} \int_0^T dt \frac{4\omega^2}{c^2} \sin^2(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t) = \frac{A_0^2 \omega^2}{2\pi c^2}. \quad (59.3)$$

Тут взято середнє за період  $T = \frac{2\pi}{\omega}$  значення  $E^2$ . Виходячи з умови, що густина енергії  $\frac{\langle E^2 \rangle}{4\pi}$  дорівнює  $\frac{N}{V}\hbar\omega$ , знаходимо

$$A_0^2 = \frac{2\pi\hbar\omega c^2 N}{V\omega^2} = \frac{2\pi N\hbar c^2}{V\omega}. \quad (59.4)$$

Величину  $A_0$  можна виразити також через інтенсивність випромінювання. Справді, з виразу для вектора Пойнтінга  $\mathbf{I} = \frac{c}{4\pi}[\mathbf{E} \times \mathbf{H}]$  дістанемо

$$\begin{aligned} \mathbf{I} &= \frac{c}{4\pi} \frac{4\omega}{c} A_0^2 \langle \sin^2(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t) \rangle [\mathbf{j} \times [\mathbf{j} \times \mathbf{k}]] = \frac{\omega}{2\pi} A_0^2 \mathbf{k}; \\ I &= \frac{A_0^2 \omega^2}{2\pi c}; \quad A_0^2 = \frac{2\pi I c}{\omega^2}. \end{aligned} \quad (59.5)$$

Величина  $I$  — це інтенсивність випромінювання, яку виражають у ватах на квадратний метр ( $\text{Вт}/\text{м}^2$ ). Порівнявши формули (59.4) і (59.5), матимемо

$$|I| = \frac{N}{V} \hbar \omega c.$$

Потік енергії  $I$  — експериментально визначувана величина, тому формулою (59.5) користуються дуже часто.

Визначимо збурення, що створюється в атомі зовнішнім електромагнітним полем. Векторний потенціал поля  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  відомий. Нас, власне кажучи, цікавить еволюція стану електрона, що перебуває в полі ядра й у зовнішньому полі. Гамільтоніан такої задачі має вигляд

$$\hat{H} = \frac{\left(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2}{2m} + e\varphi = \frac{p^2}{2m} + e\varphi - \frac{e}{mc}(\mathbf{A}\mathbf{p}) + \frac{e^2}{2mc^2}\mathbf{A}^2. \quad (59.6)$$

Тут  $m$  — маса електрона;  $e\varphi$  — потенціальна енергія електрона в полі ядра. Доданок  $i\hbar \frac{e}{2mc}(\nabla\mathbf{A})$  скорочується внаслідок поперечності поля:

$\text{div } \mathbf{A} = 0$ . Останній доданок  $\frac{e^2}{2mc^2}\mathbf{A}^2$  описує енергію поля. Вона дуже

мала порівняно з  $e\varphi$ , тому далі енергію  $\frac{e^2}{2mc^2}\mathbf{A}^2$  опускаємо. Гамільтоніан системи тепер матиме вигляд

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m} + e\varphi - \frac{e}{mc}(\mathbf{A}\mathbf{p}) = \hat{H}_0 + V(\mathbf{r}, t). \quad (59.7)$$

Тут

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + e\varphi$$

— гамільтоніан електрона в полі ядра, а оператор  $V(\mathbf{r}, t) = -\frac{e}{mc}(\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}})$  трактуватимемо як збурення. Часова залежність збурення згідно з формулою (58.2)

$$V(\mathbf{r}, t) = V(\mathbf{r})e^{-i\omega t} + V^*(\mathbf{r})e^{i\omega t},$$

де

$$\begin{aligned} V(\mathbf{r}) &= -\frac{eA_0}{mc}e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}(\mathbf{j}\mathbf{p}); \\ V^*(\mathbf{r}) &= -\frac{eA_0}{mc}e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}(\mathbf{j}\mathbf{p}). \end{aligned} \quad (59.8)$$

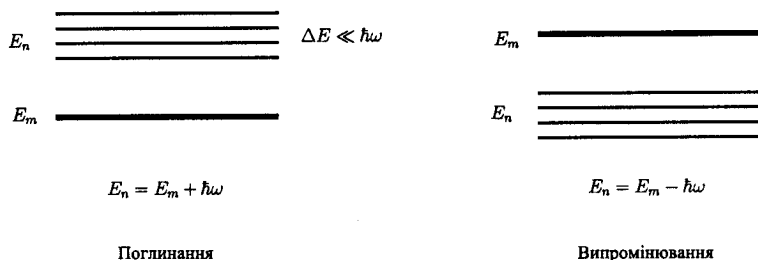
Особливістю формули (59.7) є лінійність гамільтоніана відносно векторного потенціалу  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ . Унаслідок цього результати, справедливі для великих інтенсивностей поля  $N \gg 1$ , будуть дійсними й для  $N$  малих.

Для коефіцієнта  $C_n(\mathbf{r})$  за формулою (57.11) дістаємо

$$\begin{aligned} C_n(\mathbf{r}) &= \frac{1}{i\hbar} \langle n|V(\mathbf{r})|m \rangle \frac{e^{i(\omega_{nm}-\omega)t} - 1}{\omega_{nm} - \omega} + \\ &+ \frac{1}{i\hbar} \langle n|V(\mathbf{r})|m \rangle \frac{e^{i(\omega_{nm}+\omega)t} - 1}{\omega_{nm} + \omega}. \end{aligned} \quad (59.9)$$

Перший доданок пов'язаний з поглинанням, коли  $E_n = E_m + \hbar\omega$ , другий доданок — із випромінюванням,  $E_n = E_m - \hbar\omega$ .

Розглянемо переходи зі стану  $E_m$  у вузький порівняно з  $\hbar\omega$  інтервал енергій біля значення  $E = E_n$ :



Такі переходи визначаються одним із двох доданків (59.9). Імовірність вимушеного випромінювання становитиме

$$w_{mn}^+ = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n|V^*(\mathbf{r})|m \rangle|^2 \rho(E_m - \hbar\omega) \Big|_{E_n = E_m - \hbar\omega}, \quad (59.10)$$

а ймовірність вимушеного поглинання

$$w_{mn}^- = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n|V(\mathbf{r})|m\rangle|^2 \rho(E_m + \hbar\omega) \Big|_{E_n = E_m + \hbar\omega}. \quad (59.11)$$

Обидві формули дуже подібні, тому докладно розглянемо ймовірність переходу за одиницю часу лише для вимушеного поглинання.

Зазначимо, що переходи можливі, коли на атом діє поле випромінювання в певному інтервалі частот  $\Delta\omega$  біля частоти  $\hbar\omega_{nm}$ . Величина  $\rho(E_m + \hbar\omega)$  фактично означає густину фотонів, що мають енергію

$$\hbar\omega = E_n - E_m = \hbar\omega_{nm}. \quad (59.12)$$

Енергія  $\hbar\omega$  та імпульс  $p$  випромінювання пов'язані співвідношенням

$$\hbar\omega = pc. \quad (59.13)$$

Якщо випромінювання відбувається в об'ємі  $L^3$ , то імпульси матимуть дискретні значення з інтервалом  $\Delta p = 2\pi\hbar/L$  по кожній осі. Отже, на один стан припадає елементарний об'єм  $\hbar^3 \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$  у просторі імпульсів.

У елементарному імпульсному об'ємі  $p^2 dp d\Omega$  маємо  $p^2 dp d\Omega \left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^{-3}$  станів випромінювання, де  $d\Omega$  — елемент тілесного кута. За формулою (59.13)  $dp = \frac{\hbar}{c} d\omega$ , а  $p^2 dp = \frac{\hbar^3}{c^3} \omega^2 d\omega$  і щільність станів

$$\rho(\hbar\omega) = \frac{(\hbar^2 \omega^2 / c^3) d\Omega}{(2\pi\hbar/L)^3} = \frac{V \omega^2 d\Omega}{(2\pi)^3 c^3 \hbar}. \quad (59.14)$$

Це щільність станів випромінювання, що поширюється у тілесному куті  $d\Omega$  у напрямі  $k_0$ .

Якщо йдеться про вимушені переходи між двома станами  $|m\rangle$  і  $|n\rangle$ , де  $|m\rangle$  — основний, а  $|n\rangle$  — збуджений, то в цьому разі матимемо ймовірності переходу

$$w^+ = w_{nm} \quad \text{і} \quad w^- = w_{mn}.$$

В обох випадках щільність енергетичних станів  $\rho(E_m \pm \hbar\omega)$  дорівнюватиме густині енергії випромінювання з частотою  $\omega = |\omega_{nm}|$ , що видно з формули (59.14). Імовірності матимуть різні форми модулів матричних елементів:

$$|\langle n|e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}(j\hat{\mathbf{p}})|m\rangle|^2 \quad \text{для} \quad w^-$$

і

$$|\langle m | e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} (\mathbf{j}\hat{\mathbf{p}}) | n \rangle|^2 \quad \text{для } w^+.$$

Проте легко переконатися, що модулі рівні між собою. Для цього достатньо, наприклад у другому, проінтегрувати частинами й перенести дію оператора імпульсу  $\hat{\mathbf{p}}$  із функції  $|n\rangle$  на функцію  $|m\rangle$ . Похідна  $[(\mathbf{j}\hat{\mathbf{p}})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$  скорочується, бо в скалярному добутку  $(\mathbf{j}\mathbf{k})$ , що при цьому виникає, вектори  $\mathbf{j}$  і  $\mathbf{k}$  взаємно перпендикулярні. Тоді

$$\begin{aligned} |\langle m | e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} (\mathbf{j}\hat{\mathbf{p}}) | n \rangle|^2 &= \left| \int \langle m | \mathbf{r} \rangle e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} (\mathbf{j}\hat{\mathbf{p}}) \langle \mathbf{r} | n \rangle d\mathbf{r} \right|^2 = \\ &= \left| - \int \langle \mathbf{r} | n \rangle e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} (\mathbf{j}\hat{\mathbf{p}}) \langle m | \mathbf{r} \rangle d\mathbf{r} \right|^2 = |\langle n | e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} (\mathbf{j}\hat{\mathbf{p}}) | m \rangle|^2. \end{aligned}$$

На основі цього для довільних двох станів  $|n\rangle$  та  $|m\rangle$  виконується рівність

$$w_{nm}^+ = w_{mn}^-, \quad (59.15)$$

тобто ймовірності вимушених поглинання та випромінювання однакові. Рівність (59.15) відома під назвою *умови детальної рівноваги*. Встановивши її, розглянемо вимушене поглинання. Підставивши значення  $V(r)$  із (59.8) та щільності станів з (59.14) у формулу (59.11), дістанемо остаточну формулу для *ймовірності переходу електрона зі стану  $|m\rangle$  у стан  $|n\rangle$  під впливом випромінювання (ймовірність поглинання)*:

$$w_{mn}^- = \frac{1}{2\pi} \frac{e^2 I}{m^2 \hbar^2 c^4} |\langle n | e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} (\mathbf{j}\mathbf{p}) | m \rangle|^2 V d\Omega. \quad (59.16)$$

Тут  $I = \frac{N}{V} \hbar \omega c$ .

60

## ДИПОЛЬНІ ПЕРЕХОДИ

Розглянемо окремий випадок у формулі (59.16), коли довжина хвилі випромінювання значно більша за власні розміри частинки. В цьому разі формула (59.16) значно спрощується. Переходи називають *дипольними*. Ця назва цілком виправдана, бо виявляється, що ймовірність переходу пропорційна матричному елементові від дипольного моменту.

Нехай  $a$  має значення порядку розміру атома, й довжина хвилі випромінювання  $\lambda \gg a$ . В інтегралі

$$\langle n | e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} (\mathbf{j}\hat{\mathbf{p}}) | m \rangle = \int \langle n | \mathbf{r} \rangle e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} (\mathbf{j}\hat{\mathbf{p}}) \langle \mathbf{r} | m \rangle d\mathbf{r}$$

область ненульових значень підінтегральної функції практично від 0 сягає до  $a$ . В цьому інтервалі  $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$  можна замінити одиницею, бо  $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \sim e^{ika} = e^{i2\pi \frac{a}{\lambda}} = 1 + i2\pi \frac{a}{\lambda} + \dots \approx 1$ , оскільки  $(a/\lambda \ll 1)$ . Для матричного елемента маємо

$$\langle n | e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} (\mathbf{j}\hat{\mathbf{p}}) | m \rangle \simeq \langle n | (\mathbf{j}\mathbf{p}) | m \rangle.$$

Відношення  $\hat{\mathbf{p}}/m$  дорівнює оператору швидкості  $\hat{\mathbf{v}} = d\hat{\mathbf{r}}/dt$ . Замість  $d\hat{\mathbf{r}}/dt$  можна підставити його значення з рівняння руху

$$\frac{d\hat{\mathbf{r}}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} (\hat{\mathbf{r}}\hat{H} - \hat{H}\hat{\mathbf{r}}).$$

Замість гамільтоніана  $\hat{H}$  підставимо  $\hat{H}_0$ , оскільки розглядаємо перше наближення теорії збурень для коефіцієнтів  $C_n$  [див. (57.11)]. Тоді

$$\begin{aligned} \frac{1}{m} \langle n | (\mathbf{j}\hat{\mathbf{p}}) | m \rangle &= \langle n | \mathbf{j} \frac{d\hat{\mathbf{r}}}{dt} | m \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle n | [\mathbf{j}(\mathbf{r}\hat{H} - \hat{H}\mathbf{r})] | m \rangle = \\ &= \frac{1}{i\hbar} (E_m - E_n) \langle n | (\mathbf{j}\mathbf{r}) | m \rangle = \frac{1}{i} \omega_{mn} (\mathbf{j}r_{nm}), \end{aligned}$$

де  $r_{nm} = \langle n | \mathbf{r} | m \rangle$  — матричний елемент радіуса-вектора електрона. Підставивши цей вираз у (59.16), знайдемо ймовірність вимушеного дипольного переходу

$$w_{mn}(\theta, \varphi) = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\hbar^2 c^4} \omega_{mn}^2 |(\mathbf{j}d_{mn})|^2 V d\Omega,$$

де  $d_{mn} = e\mathbf{r}_{mn}$  — матричний елемент дипольного моменту. Поглинута чи випромінена хвиля поширюється в тілесному куті  $d\Omega$  у напрямі  $\mathbf{k}(\theta, \varphi)$ , тому біля  $w_{mn}^\pm$  написано аргумент  $(\theta, \varphi)$ . Нагадаємо, що  $\mathbf{k} \perp \mathbf{j}$  і якщо вісь  $z$  взяти вздовж напрямку хвильового вектора  $\mathbf{k}$ , то  $\mathbf{j}d = d \sin \theta$ . Тоді

$$w_{mn}^\pm(\theta, \varphi) = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\hbar^2 c^4} \omega_{nm}^2 d_{nm}^2 \sin^2 \theta d\Omega dV. \quad (60.1)$$

Це ймовірність вимушеного дипольного переходу під впливом електромагнітної хвилі, що поширюється в напрямі  $\mathbf{k}$  у тілесному куті  $d\Omega$ .



Проінтегрувавши по  $d\Omega$  у всьому тілесному куті,

$$\int_0^\pi \sin^2 \theta d\Omega = \frac{8\pi}{3},$$

знайдемо повну ймовірність

$$w_{nm}^\pm = \frac{4}{3} \frac{\omega_{nm}^2}{\hbar^2 c^4} |d_{nm}|^2 IV, \quad (60.2)$$

або, врахувавши вираз для I, остаточно матимемо

$$w_{nm}^\pm \frac{4}{3} \frac{\omega_{nm}^3}{\hbar c^3} |d_{nm}|^2 N.$$

З добутих формул видно, що ймовірність вимушених переходів за одиницю часу пропорційна інтенсивності або числу фотонів випромінювання.

## 61

### СПОНТАННЕ ВИПРОМІНЮВАННЯ

В атомних системах, крім вимушених переходів, відбуваються й спонтанні. Електрон у збудженому стані самовільно, або, інакше кажучи, спонтанно повертається в основний стан, випромінюючи квант енергії  $\hbar\omega_{km}$ . Теорія спонтанних переходів виходить за межі квантової механіки й є предметом квантової теорії поля. *Якісна відмінність спонтанних переходів від вимушених полягає в тому, що перші відбуваються й тоді, коли взагалі немає ніякого збурення.* Внаслідок цього спонтанні переходи не є лінійними ефектами.

Щоб дістати формулу для ймовірності спонтанних переходів, зробимо певні вірогідні припущення. В різних авторів вони відрізняються. Використаємо формулу (60.2), справедливу для довільного  $N$  унаслідок лінійності збурення відносно  $N$ . Оскільки при спонтанному переході випромінюється один фотон, то можна припустити, що формула (60.1) справджуватиметься й для спонтанних переходів, якщо замість  $N$  поставити одиницю. Отже, ймовірність спонтанного дипольного переходу зі збудженого стану  $|m\rangle$  в основний стан  $|n\rangle$  за одиницю часу

$$w_{nm}^{(сп)} = \frac{4}{3} \frac{\omega_{nm}^3}{\hbar c^3} |d_{nm}|^2. \quad (61.1)$$

Перевіримо справедливість цієї формули, розглянувши стан рівноваги між атомами та випромінюванням. Замкнена система (атоми + випромінювання) перебуває в термодинамічній рівновазі. Густина рівноважного випромінювання визначається формулою Планка.

**Формула Планка.** Нехай маємо обмежену стінками порожнину, в якій відбувається рівноважне випромінювання. В стані рівноваги число фотонів, які поглинулися стінками порожнини, дорівнює числу фотонів, що випромінюються цими стінками за той самий інтервал часу.

Визначимо густину рівноважного випромінювання з енергією  $\hbar\omega$ . Припустимо, що фотони певної частоти можуть випромінюватися чи поглинатися системою атомів, тобто є ненульова ймовірність переходу між такими станами  $|m\rangle$  та  $|n\rangle$  з енергією  $E_m$  і  $E_n$  відповідно, що  $E_n - E_m = \hbar\omega$ . Фотони випромінюються атомами, електрони яких перебувають у збудженому стані.

Якщо  $E_n$  — енергія збудженого стану, то число електронів у збудженому стані пропорційне  $\exp(-E_n/kT)$ . Число електронів у стані з енергією  $E_m$  пропорційне  $\exp(-E_m/kT)$ . Множники пропорційності в обох випадках однакові. На підставі формул (60.2) і (61.1) число фотонів випромінювання пропорційне

$$e^{-\frac{E_n}{kT}} (w_{nm}^{\pm} + w_{nm}^{\text{сп}}) = e^{-\frac{E_n}{kT}} \frac{4}{3} \frac{\omega^3}{\hbar c^3} |\mathbf{d}_{nm}|^2 (N_{\omega} + 1).$$

Число фотонів, що поглинулися, пропорційне

$$e^{-\frac{E_m}{kT}} w_{mn} = e^{-\frac{E_m}{kT}} \frac{4}{3} \frac{\omega^3}{\hbar c^3} |\mathbf{d}_{nm}|^2 N_{\omega}.$$

У стані рівноваги обидві величини однакові, тобто

$$e^{-\frac{E_m}{kT}} N_{\omega} = e^{-\frac{E_n}{kT}} (N_{\omega} + 1),$$

$$N_{\omega} \left[ e^{-\frac{E_m - E_n}{kT}} - 1 \right] = 1.$$

Звідси

$$N_{\omega} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}. \quad (61.2)$$

Це число фотонів рівноважного випромінювання з енергією  $\hbar\omega$ . Густина випромінювання, тобто число фотонів у одиничному інтервалі частот, становить

$$N_{\omega} \rho(\omega) = \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \frac{\omega^2}{c^3} \frac{2}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}.$$

Рівноважне випромінювання ізотропне, тому його інтенсивність однакова для обох поляризацій (двійка в чисельнику третього множника). Густина енергії випромінювання

$$\mathcal{E}(\omega) = \hbar\omega N_{\omega}\rho(\omega) = \frac{1}{\pi^2} \frac{\hbar\omega^3}{c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}. \quad (61.3)$$

Вираз (61.3) — це формула Планка для рівноважного випромінювання. Її виведено за допомогою формальної підстановки  $N = 1$  у формулу (60.2), що певною мірою свідчить про справедливість формули (61.1).

## 62

### ПРАВИЛА ВІДБОРУ

Перейдемо нарешті до більш докладного розгляду матричних елементів збурення  $\tilde{V}(x, t)$ , від яких безпосередньо залежать імовірності переходів.

Якщо повний матричний елемент  $\langle n | e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} (\mathbf{j}\hat{\mathbf{p}}) | m \rangle$  дорівнює нулю, то перехід  $|m\rangle \Leftrightarrow |n\rangle$  буде заборонений. Якщо в розкладі

$$e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = 1 + i\mathbf{k}\mathbf{r} + (i\mathbf{k}\mathbf{r})^2/2 + \dots$$

береться тільки перший доданок, і матричний елемент

$$\langle n | (\mathbf{j}\hat{\mathbf{p}}) | m \rangle \sim \mathbf{j}\hat{\mathbf{r}}_{nm} \sim \mathbf{j}\hat{\mathbf{d}}_{nm} = 0,$$

то дипольний перехід  $|n\rangle \Leftrightarrow |m\rangle$  також вважається забороненим. Проте це ще не означає неможливості переходу  $|m\rangle \Leftrightarrow |n\rangle$ . Насправді забороненим буде лише дипольний перехід. Якщо в цьому разі ненульовим буде матричний елемент  $\langle n | (\mathbf{k}\hat{\mathbf{r}}) (\mathbf{j}\hat{\mathbf{p}}) | m \rangle$ , який утворюється з другого доданка в розкладі експоненти  $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ , то мають місце квадрупольні переходи.

Отже, може трапитися, що дипольний перехід заборонений, а квадрупольний — дозволений. Імовірність квадрупольного переходу в  $[a/\lambda]^2$  разів менша від імовірності дипольного. Для оптичних переходів довжина хвилі  $\lambda \sim 10^{-5}$  см, розміри атома  $a \sim 10^{-8}$  см. Отже, інтенсивність квадрупольного переходу має порядок у  $10^{-4} - 10^{-6}$  менший за інтенсивність дипольного. Саме тому, коли  $d_{nm} = 0$ , переходи  $|m\rangle \Leftrightarrow |n\rangle$  зазвичай називають забороненими.

Вимоги, які мають задовольняти стани  $|n\rangle$  і  $|m\rangle$ , щоб матричні елементи збурення  $\langle n|e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\mathbf{j}\hat{p}|m\rangle$  були ненульовими, називають правилами відбору.

**Правила відбору для електричного дипольного випромінювання.** Ймовірність електричного дипольного переходу пропорційна скалярному добуткові

$$\mathbf{j}\mathbf{d}_{nm} = e(j\mathbf{r}_{nm}). \quad (62.1)$$

Розглянемо випадки, коли вектор поляризації  $\mathbf{j}$ : 1) напрямлений уздовж осі  $z$  (промінь має лінійну поляризацію); 2) має дві ненульові компоненти, розміщені в площині  $(x, y)$  (промінь поляризований у площині).

У першому випадку маємо матричний елемент

$$(d_{nm})_z = ez_{nm}. \quad (62.2)$$

За хвильові функції електрона в стані  $|n, l, m_l, m_s\rangle$  візьмемо функції в  $\mathbf{r}$ -зображенні, які мають вигляд

$$\psi(\mathbf{r}, s) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)\langle s|m_s\rangle.$$

Тоді для станів  $|n, l, m_l, m_s\rangle$  і  $|n', l', m'_l, m'_s\rangle$ , які в (62.2) умовно позначені індексами відповідно  $n$  і  $m$ , дістанемо

$$z_{nm} = \langle n|r \cos \theta|m\rangle = \langle m_s|m'_s\rangle \times$$

$$\times \int_0^\infty R_{nl}(r)R_{n'l'}(r)r^3 dr \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin \theta \cos \theta Y_{lm_l}^*(\theta, \varphi)Y_{l'm'_l}(\theta, \varphi) d\theta d\varphi. \quad (62.3)$$

Як бачимо, матричний елемент розпадається на добуток трьох інтегралів: радіального, кутового та спінового. Стосовно спінових змінних маємо звичайну умову ортогональності, яка вимагає, щоб при переході спін електрона залишався незмінним. Це зрозуміло, бо в збуренні немає спінових складових. Інтеграл від радіальних функцій завжди не дорівнює нулю й не накладає додаткових умов на енергії, крім тих, що випливали із закону збереження енергії  $E_n - E_m = \pm \hbar\omega$ .

Правила відбору стосуються інтегралів за кутовими змінними. У зв'язку з тим, що момент кількості руху фотона не може бути меншим від  $\hbar$ , на квантові числа  $l$  і  $m_l$  та  $l'$  і  $m'_l$  накладаються певні вимоги. Вони й становлять шукані правила відбору.

Для оцінки інтеграла

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin \theta Y_{lm_l}^*(\theta, \varphi) \cos \theta Y_{l'm'_l}(\theta, \varphi) d\theta d\varphi$$

скористаємося рівністю

$$\cos \theta Y_{lm_l}(\theta, \varphi) = c_1 Y_{l+1, m_l}(\theta, \varphi) + c_2 Y_{l-1, m_l}(\theta, \varphi).$$

З умов ортогональності випливає, що інтеграл (62.3), а разом із ним і матричний елемент  $z_{nm}$ , будуть ненульовими, коли

$$m_l = m'_l, \tag{62.4}$$

$$l = l' \pm 1.$$

Отже, правила відбору для ймовірності дипольного переходу під впливом лінійно поляризованого випромінювання такі: проекція спіну електрона не змінюється, магнітне квантове число  $m_l$  атома до й після переходу залишається незмінним, а орбітальне квантове число  $l$  обов'язково змінюється на одиницю. Пов'язано це з тим, що спін фотона дорівнює  $\hbar$ . Згадані правила відбору властиві для дипольного електричного переходу, в якому поглинається або випромінюється фотон із лінійною поляризацією  $j$ .

У другому випадку значень  $j$  слід шукати умови, за яких матричні елементи  $x_{nm}$  та  $y_{nm}$  не дорівнюють нулю. Щоб окремо не розглядати  $x_{nm}$  і  $y_{nm}$ , зручно взяти їх лінійні комбінації

$$x_{nm} + iy_{nm} \quad \text{і} \quad x_{nm} - iy_{nm},$$

які відповідають двом коловим поляризаціям фотонів:

$$\text{правосторонній: } j_x + ij_y; \tag{62.5}$$

$$\text{лівосторонній: } j_x - ij_y.$$

Завдання полягає в тому, щоб з'ясувати, коли будуть ненульовими матричні елементи величин:

$$x + iy = r \sin \theta e^{i\varphi} \quad \text{і} \quad x - iy = r \sin \theta e^{-i\varphi}.$$

Як і в першому випадку, аналіз зводиться до визначення кутових інтегралів

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin \theta Y_{lm_l}^*(\theta, \varphi) \sin \theta e^{\pm i\varphi} Y_{l'm'_l}(\theta, \varphi) d\theta d\varphi. \tag{62.6}$$

Скористаємося рівнянням

$$\sin \theta e^{\pm i\varphi} Y_{lm_l}(\theta, \varphi) = b_1 Y_{l+1, m_l \pm 1} + b_2 Y_{l-1, m_l \pm 1},$$

де  $b_1$  та  $b_2$  — певні відомі сталі. Підставивши їх в інтеграли (62.6) з умов ортогональності, побачимо, що матричний елемент  $\langle n|x + iy|m \rangle$  буде ненульовим, коли

$$m_l = m'_l + 1;$$

$$l = l' \pm 1.$$

Матричний елемент  $\langle n|x - iy|m \rangle$  не дорівнюватиме нулю, коли

$$m_l = m'_l - 1;$$

$$l = l' \pm 1.$$

Отже, компоненти  $x_{nm}$  і  $y_{nm}$  будуть ненульовими при

$$\begin{aligned} m_l &= m'_l \pm 1; \\ l &= l' \pm 1. \end{aligned} \tag{62.7}$$

Якщо дипольні переходи заборонені, то квадрупольні переходи можуть бути дозволені.

**Правила відбору для квадрупольних переходів.** У цьому разі матимемо справу з матричними елементами

$$\langle n|(\mathbf{k}\mathbf{r})(\mathbf{j}\hat{\mathbf{p}})|m \rangle. \tag{62.8}$$

Вектори  $\mathbf{k}$  і  $\mathbf{j}$  — взаємно перпендикулярні. Тому аналіз величин (62.8) зводиться до розгляду матричних елементів типу

$$\langle n|(xp_y)|m \rangle, \text{ або } \langle n|(x \frac{\partial}{\partial y})|m \rangle.$$

Скористаємося ланцюгом перетворень

$$\begin{aligned} x \frac{\partial}{\partial y} &= \frac{1}{2} \left[ x \frac{\partial}{\partial y} + y \frac{\partial}{\partial x} \right] + \frac{1}{2} \left[ x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right] = \\ &= \frac{m}{2\hbar^2} (xy\hat{H}_0 - \hat{H}_0xy) + \frac{1}{2i\hbar} \hat{L}_z. \end{aligned}$$

Тоді  $\langle n|(\mathbf{k}\mathbf{r})(\mathbf{j}\hat{\mathbf{p}})|m \rangle$  зведеться до суми двох матричних елементів

$$(E_m - E_n) \langle n|xy|m \rangle \quad \text{і} \quad \langle n|\hat{L}_z|m \rangle.$$

Перший доданок характеризує складову  $xу$  квадрупольного моменту електрона, а другий — компоненту  $z_y$  дипольного магнітного моменту.

Отже, в правилах відбору для квадрупольного випромінювання маємо справу із сумою матричних елементів квадрупольного електричного та дипольного магнітного моментів. На підставі міркувань, які привели до правил (62.7), можемо стверджувати, що  $\langle n|xy|m \rangle$  не дорівнює нулю, коли  $l = l' \pm 2, l'$ , а  $m = m'_l \pm 2, m'_l$ .

Подібні міркування за допомогою формул (62.4) і (62.7) ведуть до правил відбору для матричних елементів  $\langle k|xz|m \rangle$  і  $\langle k|yz|m \rangle$ , які не дорівнюватимуть нулю, коли  $m = m' \pm 1$ . Отже, загалом правила відбору для електричного квадрупольного випромінювання матимуть вигляд

$$l = l' \pm 2, l'; \quad m_l = m'_l \pm 2, m'_l \pm 1, m'_l. \quad (62.9)$$

У матричному елементі  $\langle n|\hat{L}_z|m \rangle$  стани  $|m \rangle$  і  $|n \rangle$  є власними станами оператора  $\hat{L}_z$ . Тому матричний елемент буде ненульовим лише тоді, коли  $|n \rangle$  і  $|m \rangle$  збігаються. В разі матричних елементів  $\langle n|\hat{L}_x|m \rangle$  і  $\langle n|\hat{L}_y|m \rangle$  правила відбору стосуватимуться лише квантових чисел  $m_l$ , залишаючи незмінними  $E_{nl}$  і  $l$ . Отже, стани  $|n \rangle$  і  $|m \rangle$  повинні мати однакову енергію. Тому дипольні магнітні переходи не супроводжуються випромінюванням. Якщо атом перебуватиме в магнітному полі, то енергія  $E_{nl}$  залежатиме також і від магнітного квантового числа  $m_l$ . Зокрема, магнітні дипольні переходи в магнітному полі свідчать про розщеплення енергетичних рівнів по квантовому числу  $m_l$ ; це явище відоме як *ефект Зеемана*.

Як уже зазначалось, інтенсивність квадрупольних переходів становить 0,01 % інтенсивності дипольних переходів.

**Правила відбору для внутрішнього квантового числа.** Якщо треба врахувати спін-орбітальну взаємодію, то оператор збурення для атома в електромагнітному полі визначають з квазірелятивістського наближення рівняння Дірака. Правила відбору стосуються внутрішнього квантового числа  $j$ . Тому, якщо при заданому  $j$  маємо  $j - 1/2 \leq l \leq j + 1/2$  і аналогічне стосується  $j'$  і  $l'$ , то правила відбору для  $l$  і  $l'$  накладають на співвідношення між  $j'$  та  $j$  такі обмеження:

$$j = j' \pm \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \pm 1,$$

що означає

$$j = j' \pm 2;$$

$$j = j' \pm 1;$$

$$j = j'.$$

Відповідні матричні елементи виражаються не через звичайні сферичні функції, а через сферичні спінори. Якщо  $j = j' \pm 2$ , то матричний елемент має два доданки, які взаємно компенсуються. Тому перехід  $j = j' \pm 2$  є забороненим.

Переходи з  $j = j'$  — це переходи з перекиданням спіну, бо при цьому обов'язково  $l = l' \pm 1$ . У матричному елементі доданки мають різні знаки й взаємно ослаблюють себе. Отже, правила відбору для  $j$  і  $m_j$  фактично такі:

$$j = j' \pm 1;$$

$$m_j = m_{j'} \pm 1; 0.$$

Ці переходи мають нормальну інтенсивність, а переходи  $\Delta j = 0$  — ослаблену.

У разі врахування тонкої структури квантове число  $l$  характеризує парність. У дипольних переходах  $l = l' \pm 1$  парність змінюється.

**Правила відбору для дипольних переходів у одновимірному гармонічному осциляторі.** Згідно з формулами п. 16 слід розглянути матричні елементи координати  $x$ :  $\langle n'|x|n\rangle$ , де  $|n'\rangle$  і  $|n\rangle$  означають певні власні стани гармонічного осцилятора. Власні функції в координатному зображенні

$$\langle x|n\rangle = C_n e^{-\xi^2/2} H_n(\xi),$$

де  $H_n$  — поліном Ерміта—Остроградського;  $n$  — квантове число гармонічного осцилятора. Функціям  $\langle x|n\rangle$  і  $\langle x|n'\rangle$  відповідають власні значення енергії  $E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$  і  $E_{n'} = \hbar\omega(n' + \frac{1}{2})$ . Матричний елемент від  $x$  виразимо через матричні елементи операторів  $a$  і  $a^+$ :

$$\begin{aligned} \langle n|x|n'\rangle &= \frac{1}{2} \left\langle n \left| \left( x + \frac{\partial}{\partial x} + x - \frac{\partial}{\partial x} \right) |n'\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle n|(a + a^+)|n'\rangle = \\ &= \frac{\sqrt{n'}}{\sqrt{2}} \langle n|n' - 1\rangle + \frac{\sqrt{n'+1}}{\sqrt{2}} \langle n|n' + 1\rangle, \end{aligned}$$

звідки й визначають правила відбору  $n = n' \pm 1$  для дипольних переходів у гармонічному осциляторі.





## ПРИРОДНА ШИРИНА СПЕКТРАЛЬНОЇ ЛІНІЇ

У попередніх главах було знайдено значення ймовірностей переходів між стаціонарними станами, причому початковий і кінцевий стани не виділялися. Під впливом поля випромінювання електрони в атомах переходять у збуджені стани. Навпаки, перебуваючи в збудженому стані, електрони вимушено й спонтанно повертаються до основних станів, випромінюючи фотони. Щоб відбувся спонтанний перехід в основний стан, останній має бути вакантним, а сам перехід — дозволеним за правилами відбору, які є проявом законів збереження енергії, моменту кількості руху й парності в процесах взаємодії між атомами та випромінюванням.

Хоча збуджений і основний стани характеризуються двома повними наборами, що належать одній і тій самій множині квантових чисел, й обидва називаються стаціонарними, час перебування електрона в цих станах різний.

Введемо означення часу життя  $\tau_m$  електрона в стані  $|m\rangle$  як величину, обернену ймовірності спонтанного переходу з цього стану  $|m\rangle$  у всі стани з меншою енергією.

Позначимо через  $w_m^{\text{сп}}$  повну суму ймовірностей:

$$w_m^{\text{сп}} = \sum_{\substack{n \\ (E_n < E_m)}} w_{mn}^{\text{сп}}.$$

Тоді час життя  $\tau_m = (w_m^{\text{сп}})^{-1}$ . Підставивши замість  $w_{mn}^{\text{сп}}$  вираз (60.2) або на основі загальнішої формули (59.10) — вираз

$$w_{mk}^{\text{сп}} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle k|V^+|m\rangle|^2 \rho(E_m),$$

дістанемо

$$\tau_m = \left[ \sum_{\substack{n \\ (E_n < E_m)}} \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n|V^+|m\rangle|^2 \rho(E_m) \right]^{-1}. \quad (63.1)$$

У зв'язку зі скінченним часом життя частинки в збудженому стані енергія цього стану визначається з певною ненульовою неточністю  $\Delta E_m$ , значення якої впливає із співвідношення невизначеності

$$\Delta E_m = \frac{\hbar}{\tau_m}. \quad (63.2)$$

З формули (63.1) знайдемо

$$\Delta E_m = \hbar \left[ \sum_{\substack{n \\ (E_n < E_m)}} \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n | V^+ | m \rangle|^2 \rho(E_m) \right]. \quad (63.3)$$

Величина  $\Delta E_m$  — природна ширина енергетичного рівня  $E_m$ . Оскільки в рівняннях (63.1) і (63.3) йдеться лише про спонтанні переходи, то очевидно, що ширина  $\Delta E_m$ , задана формулою (63.3), є мінімально можливим розширенням енергетичного рівня. Розширення рівня зростає, якщо врахувати інші ефекти, зокрема зіткнення, доплерівський ефект тощо. Час життя частинки в стані  $|m\rangle$  визначається, як видно з (63.1), правилами відбору й значеннями матричних елементів дозволених переходів. Чим більше дозволених спонтанних переходів зі стану  $|m\rangle$  в інші стани  $|n\rangle$  з  $E_n < E_m$ , тим менший час життя  $\tau_m$ . Порядок величини  $\tau_m$  можна визначити, оцінивши у формулі (63.1) імовірність переходів.

Для ймовірності дипольних переходів (61.1), взявши до уваги, що  $\hbar\omega \sim e^2/a \sim 1 \text{ Ry}$ , дістанемо

$$w_{mn}^{\text{сп}} \sim \frac{4}{3} \frac{\omega^2}{\hbar c^3} \frac{e^6}{\hbar^2 \omega^2} = \frac{4}{3} \left[ \frac{e^2}{\hbar c} \right]^3 \omega.$$

Звідси для оптичних переходів  $\left[ \omega \approx 10^{15} \frac{1}{\text{с}} \right]$ , врахувавши, що  $\frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}$ , знайдемо

$$w_{mn}^{\text{сп}} \sim 10^8 \frac{1}{\text{с}}.$$

Якщо такі переходи з рівня  $|m\rangle$  відбуваються, то час життя  $\tau_m$  становить порядку  $10^{-8}$  с. Цей час усе ще набагато більший за проміжок часу  $t_{\text{об}}$ , потрібний для обертання електрона навколо ядра,

$$t_{\text{об}} \sim \frac{\hbar}{E_m} \sim 10^{-15} \text{ с}.$$

Тому стани з оптичними переходами й було названо стаціонарними. Насправді вони квазістаціонарні. Ця квазістаціонарність зростає, коли дипольні переходи  $|m\rangle \rightarrow |n\rangle$  ( $E_n < E_m$ ) стають забороненими. Якщо при цьому можливі квадрупольні переходи, ймовірність яких приблизно в  $(300)^2$  разів менша за ймовірність дипольних переходів, а час життя  $\tau_m$  має порядок  $10^{-4}$  с, то зрозуміло, що «стаціонарність» таких станів буде ще більшою. Відповідно вужчою буде природна ширина рівня.

Взагалі не існує нескінченно тонких рівнів, тобто ширина рівня  $\Delta E_m$  не може бути нульовою навіть тоді, коли переходи зі стану  $|m\rangle$  суворо заборонені й матричний елемент  $\langle n|\hat{A}p|m\rangle = 0$ . Насправді переходи матимуть місце і їх можна визначити, розглянувши в гамільтоніані доданок  $\frac{j^2}{2m\epsilon} A^2$ , що описує переходи з випромінюванням двох фотонів. Таке спостерігається під час дослідження переходу  $2s_{1/2} \rightarrow 1s_{1/2}$  для водню, коли атом випромінює два фотони. Ймовірність переходу дуже мала, час життя  $\tau_{2s_{1/2}} = 0,144$  с.

Із викладеного вище випливає, що ймовірність заповнення збуджених станів спадатиме за законом  $e^{-\Gamma t}$ , де  $1/\Gamma$  — час життя. Цей висновок випливає з відомої в теорії ймовірностей теореми, яка стверджує, що процеси з незалежною від часу ймовірністю переходу підлягають експоненціальному закону спадавання. Тут саме такий випадок, бо, наприклад, ймовірність дипольного переходу за одиницю часу становить

$$w_{nm}^{\text{сп}} = \frac{4}{3} \frac{\omega^3}{\hbar c^3} |\langle n|d|m\rangle|^2 \rho(E_m)$$

і, як бачимо, від часу не залежить. В. Вайскопф і Ю. Вігнер проаналізували роль такого затухання. Виходячи з послідовної квантової теорії поля, вони показали, що спектр випромінювання буде правильним, коли припустити, що функції початкового  $|m\rangle$  і кінцевого  $|n\rangle$  станів будуть не

$$\langle \mathbf{r}|m\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t} \quad \text{і} \quad \langle \mathbf{r}|n\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t},$$

а експоненціально залежатимуть від  $t$ :

$$\langle \mathbf{r}|m\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t - \Gamma_m t} \quad \text{і} \quad \langle \mathbf{r}|n\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t - \Gamma_n t}.$$

Тоді у виразі для амплітуди  $C_n(t)$  замість  $(\omega_{nm} - \omega)^{-1}$  дістанемо

$$\frac{1}{\omega_{nm} - \omega + i(1/2)(\Gamma_m + \Gamma_n)}.$$

Відповідно у виразі ймовірності переходу буде множник

$$\frac{1}{(\omega_{nm} - \omega)^2 + 1/4(\Gamma_m + \Gamma_n)^2}.$$

У законі дисперсії для інтенсивності випромінювання виникає природна ширина  $\Gamma_m + \Gamma_n$ .

## ТЕОРІЯ ДИСПЕРСІЇ

Досі досліджувалися переходи в атомах, що спричиняються електромагнітним полем. Розглянемо тепер певною мірою обернену задачу: визначимо, як впливає атомна система на поширення електромагнітної хвилі. Випромінювання трактується з класичних позицій, і тому цей вплив виражається показником заломлення, спричиненого взаємодією випромінювання з атомами.

Для ідеальної системи атомів показник заломлення

$$n^2 = 1 + 4\pi N\beta, \quad (64.1)$$

де  $\beta$  — поляризаційна здатність атома;  $N$  — число атомів у одиниці об'єму. Поляризаційна здатність  $\hat{\beta}$  є тензором другого рангу: вона встановлює зв'язок між середнім дипольним моментом  $\mathbf{d}$  атома і напруженістю поля  $\mathbf{E}$ :

$$\mathbf{d} = \hat{\beta}\mathbf{E}. \quad (64.2)$$

Це тензорне співвідношення рівноцінне сукупності трьох таких:

$$\begin{aligned} d_x &= \beta_{xx}E_x + \beta_{xy}E_y + \beta_{xz}E_z; \\ d_y &= \beta_{yx}E_x + \beta_{yy}E_y + \beta_{yz}E_z; \\ d_z &= \beta_{zx}E_x + \beta_{zy}E_y + \beta_{zz}E_z. \end{aligned} \quad (64.3)$$

Знаючи щільність розподілу електронного заряду в атомі  $\rho_e(\mathbf{r})$ , легко знайти також середній дипольний момент атома у вигляді

$$\mathbf{d} = e \int \mathbf{r} \rho_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (64.4)$$

де  $\rho_e(\mathbf{r}) = |\langle \mathbf{r} | E \rangle|^2$ . Якщо зовнішнього поля немає, то  $\rho_e(\mathbf{r})$  є сферично-симетричною функцією і  $\mathbf{d} = 0$ . Коли ж атом перебуває в електромагнітному полі, то він під впливом хвилі електричного поля поляризується. При цьому щільність розподілу заряду орієнтується за напрямом поля й осцилює разом із ним. Тоді дипольний момент атома стає ненульовим. Виникає відмінний від одиниці показник заломлення, й хвиля розсіюється.

Щоб визначити середній дипольний момент атома, треба знайти хвильову функцію електрона для атома, який перебуває в електромагнітному полі. Завдання теорії дисперсії полягає в знаходженні хвильової

функції електрона, збуреного полем падаючої хвилі, й визначенні за допомогою цієї функції середнього дипольного моменту атома, а відтак, і його поляризаційної здатності. Обмежимося дипольним наближенням, вважаючи, що електричне поле хвилі в межах атома є сталим. Крім того, це поле набагато менше за поле всередині атома — енергію електрона в полі вважатимемо збуренням. За таких припущень постановка задачі зводиться до розв'язання рівняння Шредінгера

$$i\hbar \frac{d\psi}{dt} = [\hat{H}_0 - e(\mathbf{E}\mathbf{r})]\psi(\mathbf{r}, t), \quad (64.5)$$

де  $\mathbf{E}$  — напруженість електричного поля хвилі,

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos \omega t = \frac{1}{2} \mathbf{E}_0 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}).$$

Тут  $\hat{H}_0$  — гамільтоніан електрона в атомі. Власні функції і власні значення  $\hat{H}_0$  відомі.

Нехай у нульовому наближенні електрон перебуває в стані  $|m\rangle$ . Хвильову функцію шукатимемо з точністю до першого наближення:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t} \left\{ \langle \mathbf{r} | m \rangle + \sum_{\mathbf{k}} A_{mk} \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle e^{i\omega t} + \sum_{\mathbf{k}} B_{mk} \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle e^{-i\omega t} \right\}. \quad (64.6)$$

Підставляємо вираз (64.6) у рівняння Шредінгера. Щоб записати рівняння для  $A_{mk}$  і  $B_{mk}$ , зберемо доданки при  $e^{i\omega t}$  і  $e^{-i\omega t}$ . Візьмемо до уваги, що  $A_{mk}$ ,  $B_{mk}$  і  $e(\mathbf{E}\mathbf{r})$  є величинами першого порядку малості в хвильовій функції та в гамільтоніані. Дістанемо такі два рівняння:

$$\sum_{\mathbf{k}} (E_m - \hbar\omega - E_k) \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle A_{mk} = -\frac{1}{2} e(\mathbf{E}_0 \mathbf{r}) \langle \mathbf{r} | m \rangle,$$

$$\sum_{\mathbf{k}} (E_m + \hbar\omega - E_k) \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle B_{mk} = -\frac{1}{2} e(\mathbf{E}_0 \mathbf{r}) \langle \mathbf{r} | m \rangle.$$

Візьмемо скалярний добуток доданків обох рівнянь на функцію  $\langle n | \mathbf{r} \rangle$ . Дістанемо

$$A_{mn} = -\frac{1}{2} \frac{e \langle n | \mathbf{E}_0 \mathbf{r} | m \rangle}{E_m - E_n - \hbar\omega}; \quad B_{mn} = -\frac{1}{2} \frac{e \langle n | \mathbf{E}_0 \mathbf{r} | m \rangle}{E_m - E_n + \hbar\omega}. \quad (64.7)$$

Тепер для хвильової функції матимемо

$$\psi_m(\mathbf{r}, t) = e^{-i\omega_m t} \left\{ \langle \mathbf{r} | m \rangle - \frac{1}{2} \sum_k (\mathbf{E}_0 \mathbf{d}_{km}) \times \right. \\ \left. \times \left[ \frac{e^{i\omega t}}{\hbar(\omega_{mk} - \omega)} + \frac{e^{-i\omega t}}{\hbar(\omega_{mk} + \omega)} \right] \langle \mathbf{r} | k \rangle \right\}, \quad (64.8)$$

де  $E_k - E_m = \hbar\omega_{mk}$ ;  $d_{km} = \langle k | e\mathbf{r} | m \rangle$ . Тоді середній дипольний момент атома  $\mathbf{d} = \langle \psi_m(\mathbf{r}, t) | e\mathbf{r} | \psi_m(\mathbf{r}, t) \rangle$  у полі  $\mathbf{E}_0$

$$\mathbf{d} = \mathbf{d}_{mm}^0 - \sum_k \frac{\mathbf{d}_{mk}^0 (\mathbf{E}_0 \mathbf{d}_{km}^0)}{\hbar(\omega_{mk} - \omega)} \cos \omega t - \sum_k \frac{\mathbf{d}_{mk}^0 (\mathbf{E}_0 \mathbf{d}_{km}^0)}{\hbar(\omega_{mk} + \omega)} \cos \omega t = \\ = \mathbf{d}_{mm}^0 - \sum_k \frac{2\omega_{mk}}{\hbar(\omega_{mk}^2 - \omega^2)} \mathbf{d}_{mk}^0 (\mathbf{E}_0 \mathbf{d}_{km}^0) \cos \omega t. \quad (64.9)$$

Перший доданок зображує дипольний момент ізольованого атома,  $\mathbf{d}_{mm}^0 = \langle m | \mathbf{d} | m \rangle$ , який, проте, дорівнює нулю через непарність функцій  $e\mathbf{r}$ . Із другого доданка знаходимо тензор поляризаційної здатності

$$\beta_{\alpha\beta} = \sum_k \frac{2\omega_{km}}{\hbar(\omega_{mk}^2 - \omega^2)} [\mathbf{d}_{mk}^0]_{\alpha} [\mathbf{d}_{km}^0]_{\beta}. \quad (64.10)$$

Спрямуємо осі координат уздовж головних осей тензора поляризаційної здатності. Тоді матриця  $\beta$  стає діагональною. Діагональні елементи тензора

$$\beta_{xx} = \sum_k \frac{2\omega_{km} e^2 |x_{km}|^2}{\hbar(\omega_{mk}^2 - \omega^2)}, \dots \quad (64.11)$$

Для зручності досліджень уведемо «силу осцилятора»  $f_{mk}^{\alpha}$ , де  $\alpha = x, y, z$ :

$$f_{mk}^{\alpha} = \frac{2m\omega_{mk}}{\hbar} |\langle m | \alpha | k \rangle|^2.$$

Тоді діагональні матричні елементи тензора поляризаційної здатності можна записати в такому вигляді:

$$\beta_{xx} = \sum_k \frac{e^2}{m(\omega_{mk}^2 - \omega^2)} f_{km}^x; \\ \beta_{yy} = \sum_k \frac{e^2}{m(\omega_{mk}^2 - \omega^2)} f_{km}^y; \\ \beta_{zz} = \sum_k \frac{e^2}{m(\omega_{mk}^2 - \omega^2)} f_{km}^z. \quad (64.12)$$

Зокрема, якщо атом збуджується в основному стані  $|m\rangle \equiv |0\rangle$ , то всі  $f_{km} = f_{k0}$  додатні, бо  $\omega_{0k} = (E_k - E_0)/\hbar$ . Якщо вихідний стан  $|m\rangle$  — збуджений квазістаціонарний, то  $f_{km}$  можуть бути як додатними, так і від'ємними, і важко щось певне сказати про знак поляризаційної здатності. В цьому разі можна визначити значення осциляторних сил  $f_{km}^\alpha$ . Останні відомі для гармонічного осцилятора й для електрона в кулонівському полі ядра. В решті випадків осциляторні сили визначають наближено.

Для коефіцієнтів  $f_{km}^\alpha$ ,  $\alpha = x, y, z$  справедливе правило сум

$$\sum_k f_{km}^x = \sum_k f_{km}^y = \sum_k f_{km}^z = 1. \quad (64.13)$$

Аби переконатися в цьому, зауважимо, що

$$\begin{aligned} \omega_{km} \langle m|x|k\rangle &= \frac{1}{\hbar} (E_k - E_m) \langle m|x|k\rangle = \frac{1}{\hbar} \langle m|x\hat{H}_0 - \hat{H}_0x|k\rangle = \\ &= \frac{1}{m\hbar} \langle m|\hat{p}_x|k\rangle. \end{aligned}$$

Тоді

$$\begin{aligned} \sum_k f_{km}^x &= \sum_k \frac{1}{\hbar} \{ \langle m|\hat{p}_x|k\rangle \langle k|x|m\rangle - \langle m|x|k\rangle \langle k|\hat{p}_x|m\rangle \} = \\ &= \frac{1}{\hbar} \langle m|\hat{p}_x x - x \hat{p}_x|m\rangle = 1. \end{aligned} \quad (64.14)$$

Для вектора осциляторної сили  $\sum_k f_{km} = 3$ . Якщо в атомі  $Z$  електронів, то правило сум має вигляд

$$\sum_k f_{km}^\alpha = Z. \quad (64.15)$$

Осциляторна сила, що відповідає дипольним переходам з основного стану в найближчий збуджений, — найбільша. Так для переходів  $1s - 2p$  в атомі водню  $f = 0,4162$ , для переходів  $1s$  — неперервний спектр  $f = 0,4359$ , а отже, на решту переходів із основного стану припадає тільки  $f = 0,1479$ .

Знаючи поляризаційну здатність, легко знайти діелектричну сталу й показник заломлення. Для однорідної системи матимемо:

$$\epsilon = 1 + 4\pi N\beta; \quad n = \epsilon^{1/2}. \quad (64.16)$$

Підставимо значення  $\beta$  із формул (64.12). Тоді

$$\epsilon = n^2 = 1 + 4\pi N \sum_k \frac{e^2}{m(\omega_{mk}^2 - \omega^2)} f_{km}. \quad (64.17)$$

Розглянемо мале поле  $\mathbf{E}$ , поляризоване по осі  $z$ . Добуток  $(\mathbf{E}\mathbf{r})$  у цьому разі дорівнюватиме  $z$ -компоненті  $\mathbf{E}$  електричного поля.

Якщо розсіюючі електрони перебуватимуть в основному стані, то  $|m\rangle = |0\rangle$  і  $f_{km}^z = f_{k0}^z$  і  $\epsilon$  завжди додатним. Зі зростанням  $\omega$  показник заломлення зростає. Графік дисперсій наведено на рис. 33.

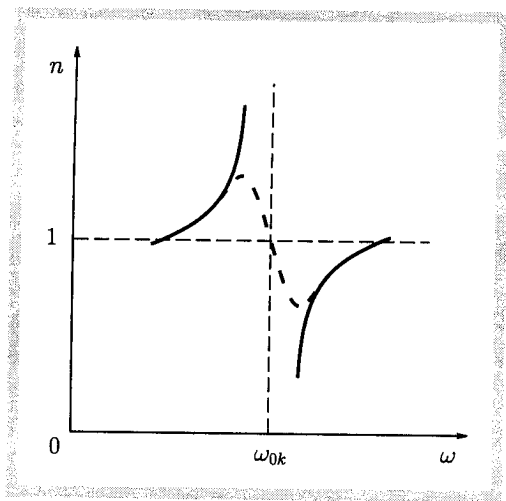


Рис. 33

Залежність показника заломлення від частоти падаючої хвилі називають *нормальною дисперсією*. Може трапитися, що розсіяння відбуватиметься в збудженому стані  $|m\rangle$ . Тоді для переходів зі збудженого стану в основний осциляторні сили будуть від'ємними. Якщо ж до того їх частка в правилі сил буде найбільшою, то у формулі (64.17) вираз  $n^2 - 1$  також буде від'ємним. Це явище називають *аномальною дисперсією*. Наведені формули стають недійсними поблизу резонансної частоти  $\omega = \omega_{mn}$ . У цих точках криві дисперсії мають нескінченні розриви, що пов'язано з квантовими переходами електронів під впливом випромінювання. Проте такий розрив буде тоді, коли електрон, увібравши квант, переходить у збуджений стан і перебуває в ньому як завгодно довго. Відомо, що це не так, оскільки кожний збуджений стан має скінченний час життя, а отже, поглинутий фотон випромінюється. На



кривій дисперсії замість нескінченного розриву матимемо екстремуми, висота яких залежить від природної ширини енергетичних рівнів для станів  $|n\rangle$  і  $|m\rangle$ .

З урахуванням скінченного часу життя електрона слід починати теорію дисперсії з такою хвильовою функцією:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = e^{i\omega_m t - \frac{\Gamma_m t}{2}} \left\{ \langle \mathbf{r} | m \rangle + \sum_{\mathbf{k}} A_{m\mathbf{k}} \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle e^{i\omega t - \frac{\Gamma_{\mathbf{k}} t}{2}} + \right. \\ \left. + \sum_{\mathbf{k}} B_{m\mathbf{k}} \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle e^{-i\omega t - \frac{\Gamma_{\mathbf{k}} t}{2}} \right\}. \quad (64.18)$$

Це веде до нового виразу для діелектричної сталої, яка буде комплексною функцією. Характерною рисою доданків, з яких вона складатиметься, будуть знаменники, що матимуть таку форму:

$$\frac{1}{(\omega_{\mathbf{k}m} - \omega)^2 + (\Gamma_m + \Gamma_{\mathbf{k}})^2}.$$

Легко зрозуміти, що в точці резонансу діелектрична стала досягає максимумів, значення яких залежать від природних ширин  $\Gamma_m$  і  $\Gamma_{\mathbf{k}}$ .

## РЕЛЯТИВІСТСЬКІ РІВНЯННЯ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ

Основи релятивістської квантової механіки були закладені в блискучих працях П. Дірака в 30-х роках минулого століття. Оригінальний математичний апарат теорії дав змогу передбачити нові фундаментальні властивості елементарних частинок, зокрема, вможливив відкриття античастинки й поняття фізичного вакууму.

У зв'язку з наявністю в частинки енергії спокою  $mc^2$  співвідношення невизначеності в релятивістській квантовій механіці набирає нових рис. При намаганні визначити координати частинки з точністю

$\Delta x < \lambda_K = \hbar/mc$  ( $\lambda_K$  — довжина хвилі Комптона; для електрона  $\lambda_K = 3,86 \cdot 10^{-11}$  см, для протона  $\lambda_K = 2,10 \cdot 10^{-14}$  см) частинці передається імпульс  $\Delta p > \hbar/\lambda_K = mc$ , достатній для народження нової тотожної частинки з енергією спокою  $mc^2$ . У такому разі внеможливорюється розгляд динаміки однієї частинки. Тому релятивістська квантова механіка має бути механікою поля частинок, чим вона насправді й є у формі квантової теорії поля.

Ми розглядатимемо тут слабкорелятивістські випадки, намагаючися визначити релятивістські поправки до нерелятивістських задач. З такої позиції релятивістська механіка однієї частинки повністю себе виправдає.

## РІВНЯННЯ КЛЕЙНА—ГОРДОНА ДЛЯ ВІЛЬНОЇ ЧАСТИНКИ

Перейдемо до запису рівнянь Шредингера для релятивістської вільної частинки. Дотримуватимемо коваріантну форму цих рівнянь, тоді вони будуть інваріантними відносно перетворень Лоренца.

Будемо виходити з класичної формули для енергії вільної частинки

$$E^2 = c^2 p^2 + m^2 c^4. \quad (65.1)$$

У разі переходу до квантової теорії класичним величинам відповідають лінійні ермітові оператори. Для енергії  $E$  маємо оператор  $\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ , а для імпульсу  $\mathbf{p}$  — оператор  $-i\hbar \nabla$ . Формулі (65.1) відповідає співвідношення для квантово-механічних середніх. Для власних станів воно перетворюється на релятивістське рівняння Шредингера для вільної частинки

$$\left[ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right]^2 \psi(\mathbf{r}, t) = c^2 (-i\hbar \nabla)^2 \psi(\mathbf{r}, t) + m^2 c^4 \psi(\mathbf{r}, t),$$

яке після розкриття дужок набирає вигляду

$$\left[ \Delta - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] \psi(\mathbf{r}, t) = \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \psi(\mathbf{r}, t). \quad (65.2)$$

Це рівняння Клейна—Гордона. Його коваріантна форма стає очевидною після введення чотиривимірного радіуса-вектора з компонентами  $x_1 = x$ ,  $x_2 = y$ ,  $x_3 = z$ ,  $x_4 = ict$ . Введемо оператор  $\square = \sum_{i=1}^4 \partial^2 / \partial x_i^2$ , який називають оператором Д'Аламбера. Коваріантна форма рівняння Клейна—Гордона

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\lambda_K^2} \psi(\mathbf{r}, t), \quad (65.3)$$

де

$$\lambda_K = \frac{\hbar}{mc}.$$

У рівняння (65.3) не входять спінові зміни, хоча зрозуміло, що тонкі релятивістські ефекти мають бути того самого порядку, що й вплив спіну. Тому це рівняння справедливе для частинок із нульовим спіном, зокрема для  $\pi$ -мезонів.

Обмежимося лише коротким аналізом рівняння Клейна—Гордона. Загальним плоскохвильовим розв'язком рівняння (65.3) є

$$\psi(\mathbf{r}, t) = A e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)},$$

де  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$  — імпульс частинки;  $E = \hbar\omega$  — її енергія. Імпульс та енергія пов'язані між собою співвідношенням

$$\hbar^2\omega^2 = c^2\hbar^2\mathbf{k}^2 + m^2c^4.$$

Рівняння Клейна—Гордона має два власних значення

$$E = \pm c\sqrt{p^2 + m^2c^2}.$$

Виходячи з рівняння (65.2) й рівняння неперервності,

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \operatorname{div}\mathbf{j} = 0,$$

де  $\rho$  — щільність розподілу ймовірності координати,  $\mathbf{j}$  — вектор струму, можна показати, що

$$\rho = \frac{i\hbar}{2mc^2} \left[ \psi^*(\mathbf{r}, t) \left[ \frac{\partial\psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \right] - \left[ \frac{\partial\psi^*(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \right] \psi(\mathbf{r}, t) \right],$$

або простіше\*

$$\rho = \frac{E}{mc^2} \psi^*(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t).$$

Для густини струму матимемо

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar}{2mi} [\psi^*(\mathbf{r}, t) \nabla\psi(\mathbf{r}, t) - \psi(\mathbf{r}, t) \nabla\psi^*(\mathbf{r}, t)].$$

У нерелятивістській границі  $E \rightarrow mc^2$  формули переходять у відомі вирази для щільності ймовірності координати та густини струму. Якщо помножити рівняння неперервності на заряд  $e$ , то дістанемо густину заряду й густину струму, які можуть мати різні знаки. Видно, що густина заряду може набувати й від'ємних значень, а це суперечить фізичному змістові щільності ймовірності. В квантовій теорії поля було правильно інтерпретовано рівняння Клейна—Гордона, що дало змогу застосувати його до опису частинок із цілим спіном. Розгляд цих питань виходить за рамки цього курсу.

\*Враховуючи, що  $i\hbar \frac{\partial\psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = E\psi(\mathbf{r}, t)$ .



## РІВНЯННЯ ДІРАКА ДЛЯ ВІЛЬНОЇ ЧАСТИНКИ

Релятивістські рівняння для частинки з напівцілим спіном вивів П. Дірак. Вихідним для них є рівняння Клейна—Гордона, бо воно ґрунтується на співвідношенні (65.1), справедливому для всіх релятивістських вільних частинок.

На відміну від рівняння Клейна—Гордона, рівняння Дірака є рівнянням першого порядку. Візьмемо рівняння Клейна—Гордона

$$(\hat{E}^2 - m^2 c^4 - c^2 \hat{p}^2)\psi(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (66.1)$$

і зобразимо оператор у вигляді добутку двох операторів першого порядку:

$$(\hat{E} + c(\hat{\alpha}\hat{p}) + mc^2\hat{\beta})(\hat{E} - c(\hat{\alpha}\hat{p}) - mc^2\hat{\beta})\psi(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (66.2)$$

де  $\hat{\alpha}$  і  $\hat{\beta}$  — певні коефіцієнти, що забезпечують еквівалентність рівнянь (66.1) і (66.2).

Основна ідея Дірака при виведенні рівняння для релятивістської частинки полягала в тому, щоб записати рівняння, інваріантне відносно перетворень Лоренца. Оскільки час і координати в релятивістській механіці рівноправні, то похідна по часу й похідна по координаті (оператор імпульсу частинки) мають входити в ці рівняння рівноправно. Крім того, рівняння не повинні містити другої похідної по часу, щоб уникнути труднощів з інтерпретацією розподілу щільності ймовірності. Власне з таких міркувань і здійснюється лінеаризація (66.2) рівняння Клейна—Гордона.

Будемо вимагати, щоб хвильова функція  $\psi(\mathbf{r}, t)$  задовольняла такі два рівноцінних рівняння першого порядку:

$$(\hat{E} + c(\hat{\alpha}\hat{p}) + mc^2\hat{\beta})\psi(\mathbf{r}, t) = 0; \quad (66.3)$$

$$(\hat{E} - c(\hat{\alpha}\hat{p}) - mc^2\hat{\beta})\psi(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (66.4)$$

Як уже зазначалось,  $\hat{\alpha}$  і  $\hat{\beta}$  визначають з умови, щоб рівняння (66.3), коли його ліворуч помножити на  $\hat{E} - c(\hat{\alpha}\hat{p}) - mc^2\hat{\beta}$ , переходило в (66.1). Так само має статись і з рівнянням (66.4), коли його ліворуч помножити на  $\hat{E} + c(\hat{\alpha}\hat{p}) - mc^2\hat{\beta}$ . Отже, має бути справедливим ланцюг операторних рівностей

$$(\hat{E} - c(\hat{\alpha}\hat{p}) - mc^2\hat{\beta})(\hat{E} + c(\hat{\alpha}\hat{p}) + mc^2\hat{\beta}) =$$

$$= (\hat{E} + c(\hat{\alpha}\hat{p}) + mc^2\hat{\beta})(\hat{E} - c(\hat{\alpha}\hat{p}) - mc^2\hat{\beta}) = \hat{E}^2 - m^2c^4 - c^2\hat{p}^2. \quad (66.5)$$

Умова (66.5) стверджує, що обидва рівняння (66.3) і (66.4) мають спільні власні функції і власні значення. Тому кожне з них можна розглядати як рівняння Дірака. Візьмемо друге рівняння. Вважатимемо, що воно описує вільну релятивістську частинку. В розгорнутій формі рівняння має вигляд

$$\left[ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + i\hbar c(\hat{\alpha}\nabla) - mc^2\hat{\beta} \right] \psi(\mathbf{r}, t) = 0.$$

Гамільтоніан цієї частинки (за аналогією з рівнянням Шредінгера)

$$\hat{H}_D = c(\hat{\alpha}\hat{p}) + mc^2\hat{\beta}.$$

Це гамільтоніан Дірака для вільної релятивістської частинки. Коефіцієнти  $\hat{\alpha}$  і  $\hat{\beta}$  не повинні залежати від  $\mathbf{r}$ , бо частинка — вільна, а така залежність означала б наявність силового поля. За умови коваріантності рівняння коефіцієнти  $\hat{\alpha}$  і  $\hat{\beta}$  не можуть залежати також і від часу  $t$ . З рівності (66.5), яку можна записати ще й так:

$$\begin{aligned} \hat{E}^2 - m^2c^4\hat{\beta}^2 - c^2 \sum_{i=x,y,z} \hat{p}_i^2\hat{\alpha}_i^2 - c^2 \sum_{i,j=x,y,z} \hat{p}_i\hat{p}_j(\hat{\alpha}_i\hat{\alpha}_j + \hat{\alpha}_j\hat{\alpha}_i) - \\ - mc^3 \sum_{i=x,y,z} \hat{p}_i(\hat{\alpha}_i\hat{\beta} + \hat{\beta}\hat{\alpha}_i) = \hat{E}^2 - m^2c^4 - c^2\hat{p}^2, \end{aligned}$$

впливають співвідношення для  $\hat{\alpha}_i$  і  $\hat{\beta}$ :

$$\begin{aligned} \hat{\alpha}_x^2 = \hat{\alpha}_y^2 = \hat{\alpha}_z^2 = \hat{\beta}^2 = 1, \\ \hat{\alpha}_i\hat{\alpha}_j + \hat{\alpha}_j\hat{\alpha}_i = 0 \end{aligned} \quad (66.6)$$

для всіх  $i \neq j$ ,  $i = x, y, z$ ,  $j = x, y, z$ ;

$$\hat{\alpha}_i\hat{\beta} + \hat{\beta}\hat{\alpha}_i = 0, \quad i = x, y, z.$$

Рівності (66.6) називають умовами антикомутації. З них випливає, що  $\hat{\alpha}_i$  і  $\hat{\beta}$  — оператори, а не звичайні числа. Їх можна подати у вигляді матриць, які побудовані з абстрактних чисел, бо  $\hat{\alpha}_i$  і  $\hat{\beta}$  не залежать ні від координати  $\mathbf{r}$ , ні від часу  $t$ . Отже,  $\hat{\alpha}_i$  і  $\hat{\beta}$  комутують з операторами  $\hat{p}$  і  $\partial/\partial t$ . З ермітовості гамільтоніана Дірака  $H_D = c(\hat{\alpha}\hat{p}) + mc^2\hat{\beta}$  виходить, що  $\hat{\alpha}_i$  і  $\hat{\beta}$  — ермітові. Оператори  $\hat{\alpha}$  і  $\hat{\beta}$  відповідають певним фізичним величинам, які відносно еволюції в декартовому просторі є універсальними інтегралами руху частинки. Далі побачимо, що множина змінних,

на якій задаються  $\hat{\alpha}$  і  $\hat{\beta}$ , є множиною змінних спіну й ізотопічною спіну електрона.

Перейдемо до визначення матриць  $\hat{\alpha}_i$  і  $\hat{\beta}$ . Припустимо, що  $\hat{\beta}$  є діагональною матрицею, яку завжди можна побудувати унітарним перетворенням. Оскільки  $\hat{\beta}^2 = 1$ , робимо висновок, що по головній діагоналі в матриці  $\hat{\beta}$  стоять числа  $+1$  і  $-1$ . Легко довести, що

$$\text{Sp } \hat{\beta} = \text{Sp } \hat{\alpha}_i = 0, \quad i = x, y, z. \quad (66.7)$$

Справді,  $\text{Sp } \hat{\beta} = \text{Sp } \hat{\alpha}_i^2 \hat{\beta}$ , бо  $\alpha_i^2 = 1$ . Із властивостей циклічності сліду добутку матриць випливає, що  $\text{Sp } \hat{\alpha}_i^2 \hat{\beta} = \text{Sp } \hat{\alpha}_i \hat{\beta} \hat{\alpha}_i$ . Тому

$$\text{Sp } \hat{\beta} = \text{Sp } \left[ \frac{1}{2} \hat{\alpha}_i (\hat{\alpha}_i \hat{\beta} + \hat{\beta} \hat{\alpha}_i) \right] = 0.$$

Отже, ранг матриці  $\hat{\beta}$  парний, такий самий буде й ранг матриці  $\hat{\alpha}_i$ . Матрицю  $\hat{\beta}$  можемо записати у вигляді  $\hat{\beta} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ , де 1 означає одиничну матрицю, ранг якої нам ще треба з'ясувати. Зробимо це пізніше, а тепер визначимо структуру матриць  $\hat{\alpha}_i$ .

Схематично подамо матрицю  $\hat{\alpha}$  у вигляді блока чотирьох субматриць, що займають відповідно першу, другу, третю й четверту чверті матриці  $\hat{\alpha}$ :

$$\hat{\alpha} = \begin{pmatrix} I & II \\ III & IV \end{pmatrix}.$$

Із рівнянь  $\hat{\alpha}_i \hat{\beta} + \hat{\beta} \hat{\alpha}_i = 0$  випливає  $(\hat{\alpha}_i \hat{\beta})_{nm} + (\hat{\beta} \hat{\alpha}_i)_{nm} = 0$ , де  $n$  і  $m$  — номери відповідно рядка й стовпчика блокової матриці добутку. Зважаючи на діагональність  $\hat{\beta}$ , знаходимо

$$(\hat{\alpha}_i)_{nm} (\beta_{mm} + \beta_{nn}) = 0.$$

Сума  $\beta_{nn} + \beta_{mm}$  дорівнюватиме нулю, коли  $n$  належатиме до номерів першої чверті, а  $m$  — до номерів четвертої чверті матриці  $\hat{\beta}$ , або навпаки. Тільки для таких  $n$  і  $m$  значення  $(\hat{\alpha}_i)_{nm}$  можуть бути ненульовими. В протилежному разі елементи матриці  $\hat{\alpha}_i$  дорівнюватимуть нулю. Отже, ненульові матричні елементи в  $\hat{\alpha}_i$  розміщені в другій і третій чвертях. Легко побачити, що матриці  $\hat{\alpha}_i$  типу  $\begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma}_i \\ \hat{\sigma}'_i & 0 \end{pmatrix}$  завжди антикомутуватимуть із  $\hat{\beta}$ . Справді,

$$\hat{\beta} \hat{\alpha}_i + \hat{\alpha}_i \hat{\beta} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma}_i \\ \hat{\sigma}'_i & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma}_i \\ \hat{\sigma}'_i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma}_i \\ -\hat{\sigma}'_i & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & -\hat{\sigma}_i \\ \hat{\sigma}'_i & 0 \end{pmatrix} = 0.$$

Якщо  $\hat{\sigma}_i$  і  $\hat{\sigma}'_i$  — ермітові, то для ермітовості  $\hat{\alpha}_i$  потрібно, аби  $\hat{\sigma}_i = \hat{\sigma}'_i$ . А щоб справджувалися співвідношення антикомутації (66.6), необхідно щоб  $\hat{\sigma}_i$  між собою антикомутували. Для цього й виберемо  $\hat{\sigma}$  такими, що дорівнюють матрицям Паулі.

Як підсумок запишемо всі чотири матриці  $\hat{\alpha}_x$ ,  $\hat{\alpha}_y$ ,  $\hat{\alpha}_z$ ,  $\hat{\beta}$ :

$$\begin{aligned} \hat{\alpha}_x &= \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma}_x \\ \hat{\sigma}_x & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \\ \hat{\alpha}_y &= \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma}_y \\ \hat{\sigma}_y & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \\ \hat{\alpha}_z &= \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma}_z \\ \hat{\sigma}_z & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \\ \hat{\beta} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \tag{66.8}$$

Матриці  $\hat{\alpha}_x$ ,  $\hat{\alpha}_y$ ,  $\hat{\alpha}_z$  і  $\hat{\beta}$  називаються *матрицями Дірака*. Їх ранг — четвертий, вони лінійно незалежні між собою\*.

\*Відомо, що є 16 фундаментальних матриць 4-го рангу. Можна показати, що всі вони будуються з добутоків матриць (66.8). Ці матриці такі: одна одинична матриця 1, чотири матриці  $\hat{\alpha}_x$ ,  $\hat{\alpha}_y$ ,  $\hat{\alpha}_z$  і  $\hat{\beta}$ ; шість матриць  $\hat{\alpha}_i\hat{\beta}$ ,  $\hat{\alpha}_i\hat{\alpha}_j$ ,  $i \neq j$ ,  $i, j = x, y, z$ ; чотири матриці  $\hat{\alpha}_i\hat{\alpha}_j\hat{\beta}$  й одна матриця  $\hat{\alpha}_x\hat{\alpha}_y\hat{\alpha}_z\hat{\beta}$ . Довільна матриця четвертого рангу будується як лінійна комбінація фундаментальних матриць.



## РОЗВ'ЯЗАННЯ РІВНЯННЯ ДІРАКА ДЛЯ ВІЛЬНОЇ ЧАСТИНКИ

Перейдемо до розв'язання рівняння Дірака

$$\left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + i\hbar c(\hat{\alpha} \nabla) - mc^2 \hat{\beta} \right) \psi(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (67.1)$$

Хвильова функція залежить від  $\mathbf{r}$ ,  $t$ , а також від тих змінних, що є власними значеннями операторів, заданих матрицями Дірака. Число нових змінних дорівнює чотирьом. Шукатимемо  $\psi$  як добуток:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \hat{u} e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r} - Et)}. \quad (67.2)$$

Координатно-часову частину  $\psi$  вибрано у вигляді хвилі де Бройля, бо маємо справу з вільною частинкою. Це очевидно з того, що гамільтоніан Дірака  $H_D = c(\hat{\alpha}\hat{\mathbf{p}}) + mc^2\hat{\beta}$  комутиє з оператором імпульсу  $\hat{\mathbf{p}}\hat{H}_D - \hat{H}_D\hat{\mathbf{p}} = 0$ . Амплітуда  $\hat{u}$  хвильової функції має форму стовпчика з чотирьох елементів:

$$\hat{u} = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ u_4 \end{pmatrix}, \quad (67.3)$$

що відповідає рангу матриць  $\hat{\alpha}_i$  і  $\hat{\beta}$ . Підставивши хвильову функцію (67.2) в рівняння (67.1), продиференціюємо його по  $\mathbf{r}$  і  $t$ . У результаті на місце похідних стануть власні значення імпульсу  $\mathbf{p}$  і, поки що невідоме, власне значення енергії  $E$ . Після цього скоротимо дебройліву функцію  $\exp\{i(\mathbf{p}\mathbf{r} - Et)/\hbar\}$ . Дістанемо рівняння для функції  $\hat{u}$

$$(E\mathbf{1} - c(\hat{\alpha}\mathbf{p}) - mc^2\hat{\beta})\hat{u} = 0, \quad (67.4)$$

з якого треба визначити також  $E$ ;  $\mathbf{1}$  — одинична матриця. Це матричне рівняння. Прирівнявши до нуля добуток елементів кожного рядка матриці  $E\mathbf{1} - c(\hat{\alpha}\mathbf{p}) - mc^2\hat{\beta}$  на елементи стовпчика  $\hat{u}$ , дістанемо однорідну систему чотирьох алгебраїчних рівнянь для  $u_i$ :

$$\begin{aligned} (E - mc^2)u_1 - c(p_x - ip_y)u_4 - cp_z u_3 &= 0; \\ (E - mc^2)u_2 - c(p_x + ip_y)u_3 + cp_z u_4 &= 0; \\ (E + mc^2)u_3 - c(p_x - ip_y)u_2 - cp_z u_1 &= 0; \\ (E + mc^2)u_4 - c(p_x + ip_y)u_1 + cp_z u_2 &= 0. \end{aligned} \quad (67.5)$$

Система (67.5) матиме ненульові розв'язки за умови, що її детермінант дорівнює нулю. Прирівнявши до нуля детермінант, дістанемо секулярне рівняння, з якого знайдемо власні значення енергії:

$$\Delta_4 = \begin{vmatrix} E - mc^2 & 0 & -cp_z & -c(p_x - ip_y) \\ 0 & E - mc^2 & -c(p_x + ip_y) & cp_z \\ -cp_z & -c(p_x - ip_y) & E + mc^2 & 0 \\ -c(p_x + ip_y) & cp_z & 0 & E + mc^2 \end{vmatrix}$$

$$\Delta_4 = (E^2 - m^2c^4 - c^2p^2)^2 = 0. \quad (67.6)$$

Як бачимо, є два двократних корені. Власні значення енергії

$$E_+ = +\sqrt{m^2c^4 + c^2p^2} \quad \text{і} \quad E_- = -\sqrt{m^2c^4 + c^2p^2}. \quad (67.7)$$

Двократність коренів означає, як побачимо далі, що кожному з власних значень  $E_+$  і  $E_-$  відповідає два стани в спіновому просторі. Підставивши  $E_+$  і  $E_-$  у рівняння (67.5), знайдемо компоненти  $u_1$ ,  $u_2$ ,  $u_3$ ,  $u_4$ . Оскільки коренів секулярного рівняння чотири, матимемо чотири системи розв'язків для  $u_1$ ,  $u_2$ ,  $u_3$ ,  $u_4$  — по два для кожного кореня. Позначимо їх через  $u_1^\mu$ ,  $u_2^\mu$ ,  $u_3^\mu$ ,  $u_4^\mu$ , де  $\mu = 1; 2; 3; 4$ . Прийmemo, що власному значенню  $E_+$  відповідає  $\mu = 1; 2$ , а власному значенню  $E_-$  —  $\mu = 3; 4$ . Запишемо в явному вигляді вирази для амплітуд, які шукаємо з системи алгебраїчних рівнянь (67.5): для  $E = E_+$

$$\hat{u}^{(1)} = \begin{pmatrix} u_1^{(1)} \\ u_2^{(1)} \\ u_3^{(1)} \\ u_4^{(1)} \end{pmatrix}; \quad \hat{u}^{(2)} = \begin{pmatrix} u_1^{(2)} \\ u_2^{(2)} \\ u_3^{(2)} \\ u_4^{(2)} \end{pmatrix};$$

для  $E = E_-$

$$\hat{u}^{(3)} = \begin{pmatrix} u_1^{(3)} \\ u_2^{(3)} \\ u_3^{(3)} \\ u_4^{(3)} \end{pmatrix}; \quad \hat{u}^{(4)} = \begin{pmatrix} u_1^{(4)} \\ u_2^{(4)} \\ u_3^{(4)} \\ u_4^{(4)} \end{pmatrix}.$$

Приступивши до розв'язання (67.5), переконуємося, що не тільки  $\Delta_4 = 0$ , а й кожний із детермінантів третього порядку  $\Delta_3$  дорівнює нулю. Ненульовими є детермінанти другого порядку, що, зрештою, так

і має бути, оскільки серед чотирьох коренів секулярного рівняння два мають подвійну кратність. Відмінність від нуля лише мінорів другого порядку означає, що серед чотирьох рівнянь системи (67.5) незалежних лише два. Два рівняння з чотирма невідомими мають безліч розв'язків.

Серед безлічі розв'язків двох рівнянь із чотирма невідомими є два фундаментальних. Решта розв'язків є лінійними комбінаціями від двох фундаментальних.

Розглянемо тільки фундаментальні розв'язки для  $E_+$  і для  $E_-$ . У двох фундаментальних розв'язках  $\hat{u}^{(1)}$  і  $\hat{u}^{(2)}$ , які відповідають власному значенню  $E_+$ ,

$$\hat{u}^{(1)} = \begin{pmatrix} u_1^{(1)} \\ u_2^{(1)} \\ u_3^{(1)} \\ u_4^{(1)} \end{pmatrix}; \quad \hat{u}^{(2)} = \begin{pmatrix} u_1^{(2)} \\ u_2^{(2)} \\ u_3^{(2)} \\ u_4^{(2)} \end{pmatrix},$$

покладемо, що довільними є пари чисел  $u_1^{(1)}$  і  $u_2^{(1)}$  в  $\hat{u}^{(1)}$  та  $u_1^{(2)}$  і  $u_2^{(2)}$  в  $\hat{u}^{(2)}$ . Розв'язки  $u^{(1)}$  і  $u^{(2)}$  називають фундаментальними, якщо детермінант, складений із довільних розв'язків  $u_i^{(1)}$  та  $u_i^{(2)}$ ,  $i = 1, 2$ , не дорівнює нулю. Покладемо

$$\begin{matrix} u_1^{(1)} = 1, & u_1^{(2)} = 0, \\ u_2^{(1)} = 0, & u_2^{(2)} = 1, \end{matrix} \quad \left| \begin{matrix} u_1^{(1)} & u_1^{(2)} \\ u_2^{(1)} & u_2^{(2)} \end{matrix} \right| = 1.$$

Підставивши ці значення в третє й четверте з рівнянь системи (67.5), знайдемо

$$\begin{aligned} u_3^{(1)} &= \frac{cp_z}{E_+ + mc^2}; & u_4^{(1)} &= \frac{c(p_x + ip_y)}{E_+ + mc^2}; \\ u_3^{(2)} &= \frac{c(p_x - ip_y)}{E_+ + mc^2}; & u_4^{(2)} &= -\frac{cp_z}{E_+ + mc^2}. \end{aligned} \quad (67.8)$$

Отже, дві амплітуди  $\hat{u}^{(1)}$  і  $\hat{u}^{(2)}$  для додатного власного значення  $E_+$

$$\hat{u}^{(1)} = \begin{pmatrix} u_1^{(1)} \\ u_2^{(1)} \\ u_3^{(1)} \\ u_4^{(1)} \end{pmatrix} = C \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \frac{cp_z}{E'_+} \\ \frac{c(p_x + ip_y)}{E'_+} \end{pmatrix}; \quad \hat{u}^{(2)} = \begin{pmatrix} u_1^{(2)} \\ u_2^{(2)} \\ u_3^{(2)} \\ u_4^{(2)} \end{pmatrix} = C \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \frac{c(p_x - ip_y)}{E'_+} \\ -\frac{cp_z}{E'_+} \end{pmatrix}, \quad (67.9)$$

де  $E'_+ = E_+ + mc^2$ .

Для від'ємного власного значення  $E_-$  довільними розв'язками двох фундаментальних вважатимемо компоненти  $u_3^{(3)}$  і  $u_4^{(3)}$  та  $u_3^{(4)}$  і  $u_4^{(4)}$ . Для знаходження двох пар інших компонент  $u_1^{(3)}$  і  $u_2^{(3)}$  та  $u_1^{(4)}$  та  $u_2^{(4)}$  використаємо два перших із рівнянь (67.5), у результаті чого матимемо дві амплітуди для від'ємного власного значення:

$$\hat{u}^{(3)} = \begin{pmatrix} u_1^{(3)} \\ u_2^{(3)} \\ u_3^{(3)} \\ u_4^{(3)} \end{pmatrix} = C \begin{pmatrix} \frac{cp_z}{E'_-} \\ \frac{c(p_x + ip_y)}{E'_-} \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \hat{u}^{(4)} = \begin{pmatrix} u_1^{(4)} \\ u_2^{(4)} \\ u_3^{(4)} \\ u_4^{(4)} \end{pmatrix} = C \begin{pmatrix} \frac{c(p_x - ip_y)}{E'_-} \\ -\frac{cp_z}{E'_-} \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (67.10)$$

Тут для скорочення запису позначено  $E'_+ = E_+ + mc^2$  і  $E'_- = E_- - mc^2$ . Зазначимо, що  $E_+^2 = E_-^2 = E^2$ .

Константи нормування однакові для всіх чотирьох амплітуд. Справді,  $C$  знаходимо з умови

$$\int \psi_{\mathbf{p}}^+(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{p}'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}')$$

або

$$\hat{u}^+ \hat{u} \int d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \cdot \mathbf{r}} = \hat{u}^+ \hat{u} (2\pi\hbar)^3 \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}'),$$

звідки

$$\hat{u}^+ \hat{u} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Підставляємо явні вирази для  $\hat{u}^{(1)+}$  і  $\hat{u}^{(1)}$ :

$$|C|^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & \frac{cp_z}{E'_+} & \frac{c(p_x - ip_y)}{E'_+} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \frac{cp_z}{E'_+} \\ \frac{c(p_x + ip_y)}{E'_+} \end{pmatrix} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3},$$

звідки

$$|C|^2 \left( 1 + \frac{c^2 p^2}{(E'_+)^2} \right) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3},$$

або

$$C = \frac{1}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}} \frac{1}{\sqrt{1 + c^2 p^2 / (E'_+)^2}}. \quad (67.11)$$

Добуто чотири розв'язки рівняння Дірака для вільної частинки, які відповідають двом власним значенням енергії. Щоб збагнути їх зміст, доцільно розглянути нерелятивістський граничний перехід  $c \rightarrow \infty$ ,  $\frac{v}{c} \ll 1$  та відокремити від енергії  $E_+$  та  $E_-$  енергію спокою. При  $v \ll c$

$$E_+ = +\sqrt{c^2 p^2 + m^2 c^4} \approx mc^2 + \frac{p^2}{2m}; \quad E_- \approx -mc^2 - \frac{p^2}{2m}.$$

Як бачимо, власному значенню  $E_+$  відповідає стан частинки з енергією спокою  $mc^2$  і нерелятивістською кінетичною енергією  $p^2/2m$ , а власному значенню  $E_-$  — стан частинки з енергіями  $-mc^2$  і  $-\frac{p^2}{2m}$  відповідно. За Діраком, стани з від'ємними значеннями енергії спокою  $-mc^2$  і нерелятивістської кінетичної енергії  $-\frac{p^2}{2m}$  (а в загальному випадку стани з енергією  $E_-$ ) приписано античастинкам, а стани з додатним  $E_+$  — частинкам.

Граничні значення  $\psi_1$ , що відповідають умові  $\frac{v}{c} \ll 1$ , назвемо головними формами власних функцій і позначимо їх через  $\tilde{\psi}_1, \tilde{\psi}_2, \tilde{\psi}_3, \tilde{\psi}_4$ . Множник нормування  $C$  переходить у  $\tilde{C} = (2\pi\hbar)^{-3/2}$ . Для  $\psi_1$  згідно з (67.2) дістанемо

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}_1(\mathbf{r}, t) &= \hat{u}^{(1)} \frac{1}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}} e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r} - \frac{\mathbf{p}^2}{2m}t)} e^{-\frac{i}{\hbar}mc^2 t}, \\ \tilde{\psi}_2(\mathbf{r}, t) &= \hat{u}^{(2)} \frac{1}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}} e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r} - \frac{\mathbf{p}^2}{2m}t)} e^{-\frac{i}{\hbar}mc^2 t}, \\ \tilde{\psi}_3(\mathbf{r}, t) &= \hat{u}^{(3)} \frac{1}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}} e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r} + \frac{\mathbf{p}^2}{2m}t)} e^{\frac{i}{\hbar}mc^2 t}, \\ \tilde{\psi}_4(\mathbf{r}, t) &= \hat{u}^{(4)} \frac{1}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}} e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r} + \frac{\mathbf{p}^2}{2m}t)} e^{\frac{i}{\hbar}mc^2 t}, \end{aligned} \tag{67.12}$$

де

$$\hat{u}^{(i)} = \lim_{v/c \rightarrow 0} \hat{u}^{(i)}.$$

Отже,

$$\hat{u}^{(1)} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \hat{u}^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \hat{u}^{(3)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \hat{u}^{(4)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Тепер доцільно нагадати про оператор спіну електрона  $\hat{S} = \frac{1}{2}\hbar\hat{\sigma}$ , де  $\hat{\sigma} = \hat{\sigma}_x\mathbf{i} + \hat{\sigma}_y\mathbf{j} + \hat{\sigma}_z\mathbf{k}$ ;  $\hat{\sigma}_x$ ,  $\hat{\sigma}_y$ ,  $\hat{\sigma}_z$  — матриці Паулі. Власні функції  $\hat{S}_z$  нам відомі: це два спінори  $\langle\sigma|\frac{1}{2}\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$  і  $\langle\sigma|-\frac{1}{2}\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ . Спінових змінних тут дві.

Введемо в рівнянні Дірака оператор спіну  $\hat{S} = \frac{1}{2}\hbar\hat{\Sigma}$ , де матриця  $\hat{\Sigma}$  — чотирікомпонентна:  $\hat{\Sigma} = \begin{pmatrix} \hat{\sigma} & 0 \\ 0 & \hat{\sigma} \end{pmatrix}$ . Для компоненти  $\hat{\Sigma}_z$  матимемо

$$\hat{\Sigma}_z = \begin{pmatrix} \hat{\sigma}_z & 0 \\ 0 & \hat{\sigma}_z \end{pmatrix}. \quad (67.13)$$

Визначимо результат дії оператора  $\hat{S}_z$  на функції  $\tilde{\psi}_i(\mathbf{r}, t)$ . Матриця  $\hat{\Sigma}_z$  діє тільки на амплітуди  $\hat{u}^{(i)}$ . Легко переконатися, що

$$\begin{aligned} \hat{S}_z\hat{\psi}_1(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{2}\hbar\tilde{\psi}_1(\mathbf{r}, t); & \hat{S}_z\hat{\psi}_2(\mathbf{r}, t) &= -\frac{1}{2}\hbar\tilde{\psi}_2(\mathbf{r}, t); \\ \hat{S}_z\hat{\psi}_3(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{2}\hbar\tilde{\psi}_3(\mathbf{r}, t); & \hat{S}_z\hat{\psi}_4(\mathbf{r}, t) &= -\frac{1}{2}\hbar\tilde{\psi}_4(\mathbf{r}, t). \end{aligned} \quad (67.14)$$

Тепер зрозуміло, чому матриці Дірака є матрицями четвертого рангу, а відповідні амплітуди  $\hat{u}^{(i)}$  — чотирікомпонентними; відомі також нові власні значення рівняння Дірака порівняно з рівнянням Шредінгера. Нових власних значень чотири: це два власних значення енергії  $E_+$  і  $E_-$  та дві проєкції спіну.

Складаємо таблицю власних значень  $\hat{E}_{\pm}$  і  $\hat{S}_z$  та функцій, які їм відповідають.

Власні значення енергії	Проєкції спіну	Хвильові функції
$\hat{E}$	$\hat{S}_z$	$\psi(\mathbf{r}, t)$
$E_+$	$\frac{1}{2}\hbar$	$\psi_1(\mathbf{r}, t)$
$E_+$	$-\frac{1}{2}\hbar$	$\psi_2(\mathbf{r}, t)$
$E_-$	$\frac{1}{2}\hbar$	$\psi_3(\mathbf{r}, t)$
$E_-$	$-\frac{1}{2}\hbar$	$\psi_4(\mathbf{r}, t)$

Співвідношення (67.14) справедливі для наближених функцій (67.12). Проте за допомогою унітарного перетворення Фолді—Ваутхайзена можна від функцій  $\psi_1(\mathbf{r}, t)$ ,  $\psi_2(\mathbf{r}, t)$ ,  $\psi_3(\mathbf{r}, t)$ ,  $\psi_4(\mathbf{r}, t)$  перейти до нових функцій  $\Phi_1(\mathbf{r}, t)$ ,  $\Phi_2(\mathbf{r}, t)$ ,  $\Phi_3(\mathbf{r}, t)$ ,  $\Phi_4(\mathbf{r}, t)$ , з яких випливає, що рівняння Дірака описує два стани вільного електрона (один зі спіном, співнаправленим із  $\mathbf{p}$ , і другий — зі спіном, протилежним  $\mathbf{p}$ ) і два стани позитрона (один зі спіном, напрямленим уздовж  $\mathbf{p}$ , і другий зі спіном, протилежним  $\mathbf{p}$ ).

## 68

## ЗАКОН ЗБЕРЕЖЕННЯ ДЛЯ РІВНЯННЯ ДІРАКА

Візьмемо рівняння

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + i\hbar c(\hat{\alpha} \nabla \psi(\mathbf{r}, t)) - mc^2 \hat{\beta} \psi(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (68.1)$$

та ермітово-спряжене з ним рівняння

$$-i\hbar \frac{\partial \psi^+(\mathbf{r}, t)}{\partial t} - i\hbar c(\nabla \psi^+(\mathbf{r}, t) \hat{\alpha}) - mc^2 \psi^+(\mathbf{r}, t) \hat{\beta} = 0. \quad (68.2)$$

Тут ураховано, що оператори  $\hat{\alpha}$  і  $\hat{\beta}$  — самоспряжені. Помножимо (68.1) на  $\psi^+$  ліворуч, а (68.2) на  $\psi$  праворуч і від одного результату віднімемо другий. Тоді дістанемо

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi^+(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) + c \nabla (\psi^+(\mathbf{r}, t) \hat{\alpha} \psi(\mathbf{r}, t)) = 0. \quad (68.3)$$

Порівнявши цей вираз із рівнянням неперервності, записаним у стандартній формі,

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0,$$

знайдемо значення щільності ймовірності  $\rho$  та густини струму  $\mathbf{j}$ :

$$\rho = \psi^*(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t); \quad \mathbf{j} = c \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{\alpha} \psi(\mathbf{r}, t).$$

Щільність імовірності  $\rho$  в рівнянні Дірака має звичайну квадратичну форму, як і в нерелятивістській квантовій механіці. Для густини струму  $\mathbf{j}$  дістаємо незвичну форму. Виходить, що оператор швидкості — це  $\hat{v} = c \hat{\alpha}$ . Пригадавши, що власні значення  $\hat{\alpha}$  дорівнюють  $\pm 1$ , знаходимо

власні значення швидкості, які дорівнюють  $\pm c$ . З цього робимо висновок, що оператор імпульсу  $\hat{\mathbf{p}}$  і помножений на масу оператор швидкості  $m\hat{v}$  не збігаються між собою. В тому, що  $c\hat{\alpha}$  справді є оператором швидкості, переконуємося ще з рівнянь руху

$$\hat{x} = \frac{1}{i\hbar}(\hat{x}\hat{H} - \hat{H}\hat{x}) = -\frac{1}{i\hbar}(c\hat{\alpha}_x\hat{p}_x\hat{x} - \hat{x}c\hat{\alpha}_x\hat{p}_x) = c\hat{\alpha}_x.$$

До того ж компоненти оператора швидкості не комутовують між собою. Це свідчить про те, що релятивістська частинка зі спіном  $1/2$  здійснює складний рух: на поступальний рух частково накладається її коливальний рух. Розв'язавши рівняння руху, визначимо, що коливання відбуваються з частотою  $\frac{2mc^2}{\hbar}$  такою великою, що її не можна спостерігати в реальному експерименті.

## 69

## ПОВНИЙ МОМЕНТ КІЛЬКОСТІ РУХУ В РІВНЯННІ ДІРАКА

Як ми вже знаємо, власні значення енергії  $E_+$  і  $E_-$  є дворазово виродженими. В окремому випадку, якщо в хвильових функціях обмежитися наближенням великих компонент  $\psi_i(\mathbf{r}, t) \sim \tilde{\psi}_i(\mathbf{r}, t)$ , то виявляється, що  $\psi_1(\mathbf{r}, t)$  і  $\psi_2(\mathbf{r}, t)$  та  $\psi_3(\mathbf{r}, t)$  і  $\psi_4(\mathbf{r}, t)$  є власними функціями оператора спіну  $\hat{S}_z$ , для власних значень  $\frac{1}{2}\hbar$  (для  $\psi_1(\mathbf{r}, t)$  і  $\psi_3(\mathbf{r}, t)$ ) та  $-\frac{1}{2}\hbar$  (для  $\psi_2(\mathbf{r}, t)$  і  $\psi_4(\mathbf{r}, t)$ ) відповідно.

Перейшовши до загального випадку, можна стверджувати, що за наявності дворазового виродження має бути оператор, який комутує з  $\hat{H}_D$ . Покажемо, що таким оператором є  $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$  — оператор повного моменту кількості руху. Для цього розглянемо комутатори  $\hat{L}_z\hat{H}_D - \hat{H}_D\hat{L}_z$  і  $\hat{S}_z\hat{H}_D - \hat{H}_D\hat{S}_z$ :

$$\hat{L}_z\hat{H}_D - \hat{H}_D\hat{L}_z = -c(\hat{\alpha}_x\hat{p}_x + \hat{\alpha}_y\hat{p}_y)\hat{L}_z + \hat{L}_zc(\hat{\alpha}_x\hat{p}_x + \hat{\alpha}_y\hat{p}_y) =$$

$$= i\hbar c(\hat{\alpha}_x\hat{p}_y - \hat{\alpha}_y\hat{p}_x) \neq 0;$$

$$\hat{S}_z\hat{H}_D - \hat{H}_D\hat{S}_z = c(\hat{\alpha}_x\hat{p}_x + \hat{\alpha}_y\hat{p}_y)\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \hat{\sigma}_z & 0 \\ 0 & \hat{\sigma}_z \end{pmatrix} +$$

$$+ \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \hat{\sigma}_z & 0 \\ 0 & \hat{\sigma}_z \end{pmatrix}c(\hat{\alpha}_x\hat{p}_x - \hat{\alpha}_y\hat{p}_y) = i\hbar c(\hat{\alpha}_y\hat{p}_x - \hat{\alpha}_x\hat{p}_y).$$



У другій формулі використано те, що  $\hat{\beta}$  і  $\hat{\sigma}_z$ ,  $\hat{\alpha}_z$  і  $\hat{\sigma}_z$  комутують між собою. Подібні вирази утворюються для комутаторів  $(\hat{J}_x, \hat{H}_D)$  і  $(\hat{J}_y, \hat{H}_D)$ .

Як бачимо, в загальному випадку для вільної частинки  $\hat{L}_z$  і  $\hat{S}_z$  окремо не є інтегралами руху. Інтегралом руху буде їх сума  $\hat{J}_z = \hat{L}_z + \hat{S}_z$ . Доведено, що для вільної релятивістської частинки

$$\hat{J}\hat{H}_D - \hat{H}_D\hat{J} = 0. \quad (69.1)$$

Отже, має справджуватися закон збереження повного моменту кількості руху  $\mathbf{J}$ . Звичайно, це буде й у нерелятивістському випадку, де гамільтоніан не залежить від спінової змінної, тому спін завжди зберігається. Гамільтоніан вільної нерелятивістської частинки комутує й із  $\hat{L}$ . Справді, наприклад

$$\frac{\hat{p}^2}{2m}\hat{L}_z - \hat{L}_z\frac{\hat{p}^2}{2m} = -2i\frac{\hbar}{m}(\hat{p}_x\hat{p}_y - \hat{p}_y\hat{p}_x) = 0.$$

У нерелятивістському випадку повний момент  $\mathbf{J}$  є інтегралом руху, бо такими інтегралами руху є окремо орбітальний  $\hat{L}$  і спіновий  $\hat{S}$  моменти.

## 70

## РІВНЯННЯ ДІРАКА ДЛЯ ЕЛЕКТРОНА В ПОЛІ ЯДРА

Опис руху електрона в атомі водню становить одну з центральних задач квантової теорії. В нерелятивістському випадку було з'ясовано, що власні значення енергії  $2n^2$ -кратно вироджені. Це виродження частково знімається, якщо врахувати релятивістські ефекти. Енергетичні поправки, які при цьому виникають, мають глибокий фізичний зміст. Їх реальне існування блискуче підтверджується експериментальними фактами. Ці поправки важливі для опису особливостей окремих атомів періодичної системи.

Рівняння Дірака для електрона в полі ядра впливає із загального рівняння Дірака для частинки в електромагнітному полі. Поле визначається своїм векторним потенціалом  $\mathbf{A}$  та скалярним потенціалом  $\varphi$ . Рівняння має вигляд

$$\left(E - e\varphi - c\hat{\alpha}(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}) - mc^2\hat{\beta}\right)\psi(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (70.1)$$

Поклавши тут, що поле електростатичне, тобто векторний потенціал  $\mathbf{A} = 0$ , а скалярний  $e\varphi = -\frac{Ze^2}{r}$ , дістанемо рівняння, яке описує рух

електрона в полі ядра із зарядом  $Ze$ :

$$\left(E - e\varphi(\mathbf{r}) - c\hat{\alpha}\hat{\mathbf{p}} - mc^2\hat{\beta}\right)\psi(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (70.2)$$

Для гамільтоніана

$$\hat{H} = c(\hat{\alpha}\hat{\mathbf{p}}) + e\varphi(\mathbf{r}) + mc^2\hat{\beta} \quad (70.3)$$

легко довести, що комутатор дорівнює нулю,

$$\hat{\mathbf{J}}\hat{H} - \hat{H}\hat{\mathbf{J}} = 0,$$

отже, зберігається повний момент кількості руху. Для цього, скориставшись рівністю (69.1), достатньо додатково показати, що

$$\hat{\mathbf{J}}\varphi(\mathbf{r}) - \varphi(\mathbf{r})\hat{\mathbf{J}} = 0,$$

тобто

$$\hat{\mathbf{L}}\varphi(\mathbf{r}) - \varphi(\mathbf{r})\hat{\mathbf{L}} = 0.$$

Останнє рівняння є ознакою центрально-симетричного поля. Отже, під час руху електрона в центрально-симетричному полі не  $\hat{\mathbf{L}}$  і  $\hat{\mathbf{S}}$  окремо, а їх векторна сума  $\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{J}}$  є інтегралом руху.

Щоб досягти відокремлення змінних у рівнянні (70.2), перейдемо до сферичної системи координат. Виділимо рух, пов'язаний з оператором  $\hat{\mathbf{J}}$ . Для цього розкладемо скалярний добуток  $(\hat{\alpha}\hat{\mathbf{p}})$  на суму добутоків складових, напрямлених відповідно вздовж радіуса-вектора  $\mathbf{r}$  і в площині, перпендикулярній до радіуса-вектора.

Рух у напрямі радіуса-вектора описується радіальним імпульсом  $\hat{p}_r = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right)$ , уведеним для розгляду руху нерелятивістського електрона в полі ядра. Запишемо

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{p}} &= \frac{(\mathbf{r}\hat{\mathbf{p}})}{r}\mathbf{r}_0 + \frac{[\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}]}{r}; \\ \hat{\alpha} &= \frac{(\hat{\alpha}\mathbf{r})}{r}\mathbf{r}_0 + \frac{[\mathbf{r} \times \hat{\alpha}]}{r} = \hat{\alpha}_r\mathbf{r}_0 + \frac{[\mathbf{r} \times \hat{\alpha}]}{r}, \end{aligned} \quad (70.4)$$

де  $\mathbf{r}_0 = \mathbf{r}/r$  — одиничний вектор, напрямлений уздовж вектора  $\mathbf{r}$ . Тоді

$$(\hat{\alpha}\hat{\mathbf{p}}) = \hat{\alpha}_r \frac{(\mathbf{r}\hat{\mathbf{p}})}{r} + \frac{[\mathbf{r} \times \hat{\alpha}][\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}]}{r^2}.$$

Перетворимо другий доданок:

$$\frac{[\mathbf{r} \times \hat{\alpha}][\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}]}{r^2} = \frac{[\mathbf{r} \times \hat{\alpha}]\hat{\mathbf{L}}}{r^2}.$$

Тут дістали скалярний добуток двох аксіальних векторів. Щоб його визначити, достатньо розглянути добуток, наприклад,  $z$ -компонент:

$$[\mathbf{r} \times \hat{\boldsymbol{\alpha}}]_z \hat{L}_z = (x\hat{\alpha}_y - y\hat{\alpha}_x) \hat{L}_z.$$

Взявши до уваги умови (66.6), запишемо

$$\begin{aligned} [\mathbf{r}\hat{\boldsymbol{\alpha}}]_z \hat{L}_z &= (x\hat{\alpha}_x\hat{\alpha}_x\hat{\alpha}_y + y\hat{\alpha}_y\hat{\alpha}_x\hat{\alpha}_y + z\hat{\alpha}_z\hat{\alpha}_x\hat{\alpha}_y) \hat{L}_z - z\hat{\alpha}_x\hat{\alpha}_y\hat{\alpha}_z \hat{L}_z = \\ &= \hat{\Sigma}_z \hat{L}_z i(\hat{\boldsymbol{\alpha}}\mathbf{r}) - z\hat{L}_z\hat{\alpha}_x\hat{\alpha}_y\hat{\alpha}_z, \end{aligned}$$

де  $\hat{\alpha}_x\hat{\alpha}_y = i\hat{\Sigma}_z$  — матриця спінового моменту, задана формулою (67.13). Здійснивши подібні перетворення в усьому скалярному добуткові, матимемо

$$\frac{[\mathbf{r} \times \hat{\boldsymbol{\alpha}}] \hat{\mathbf{L}}}{r^2} = i\hat{\alpha}_r \frac{1}{r} (\hat{\Sigma} \hat{\mathbf{L}}),$$

бо  $(\mathbf{r}\hat{\mathbf{L}})\hat{\alpha}_x\hat{\alpha}_y\hat{\alpha}_z = 0$  у зв'язку з ортогональністю  $\mathbf{r}$  і  $\mathbf{L}$ . Скалярний добуток  $c(\hat{\boldsymbol{\alpha}}\hat{\mathbf{p}})$  становитиме

$$c(\hat{\boldsymbol{\alpha}}\hat{\mathbf{p}}) = c\hat{\alpha}_r \frac{(\mathbf{r}\hat{\mathbf{p}})}{r} + i\frac{c}{r} \hat{\alpha}_r (\hat{\Sigma} \hat{\mathbf{L}}),$$

або, ввівши  $\hat{p}_r = -i\hbar\left(\frac{d}{dr} + \frac{1}{r}\right) = \frac{(\mathbf{r}\hat{\mathbf{p}})}{r} - i\hbar\frac{1}{r}$ , матимемо

$$c(\hat{\boldsymbol{\alpha}}\hat{\mathbf{p}}) = c(\hat{\alpha}_r\hat{p}_r) + ic\frac{\hat{\alpha}_r}{r} \left( (\hat{\Sigma} \hat{\mathbf{L}}) + \hbar \right). \quad (70.5)$$

Таким чином, у кінетичній частині рівняння Дірака (70.2) нам удалося виділити рух у напрямі радіуса-вектора й кутовий рух у площині, перпендикулярній до нього. Кутовий рух описується оператором  $[(\hat{\Sigma} \hat{\mathbf{L}}) + \hbar]$ , який позначимо через

$$\hat{\beta}\hbar\hat{k} = (\hat{\Sigma} \hat{\mathbf{L}}) + \hbar. \quad (70.6)$$

На цьому завершується перехід до сферичної системи координат, у результаті чого рівняння Дірака набирає вигляду

$$\hat{H} = c(\hat{\alpha}_r\hat{p}_r) + ic\frac{\hat{\alpha}_r}{r} \hat{\beta}\hbar\hat{k} - \frac{Ze^2}{r} + mc^2\hat{\beta}, \quad (70.7)$$

$$\left( E + \frac{Ze^2}{r} - c(\hat{\alpha}_r\hat{p}_r) - i\frac{c}{r} \hat{\alpha}_r \hat{\beta}\hbar\hat{k} - mc^2\hat{\beta} \right) \psi(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (70.8)$$

Тут змінні відокремлено: виділено рух у напрямі радіуса-вектора  $\mathbf{r}$  і рух, що описується оператором  $\hat{\beta}\hbar\hat{k} = (\hat{\Sigma} \hat{\mathbf{L}}) + \hbar$ . До складу оператора

$\hat{\beta}\hat{\hbar}\hat{k}$  входять похідні тільки по  $\theta$  і по  $\varphi$ . Треба переконатися, що  $\hat{\beta}\hat{\hbar}\hat{k}$  комутує з гамільтоніаном. Уже відомо, що  $\hat{L}$  і  $1/r$  комутують. Отже,  $\hat{\hbar}\hat{k}$  комутує зі всіма множниками, які залежать від  $r$ . Далі оператор  $\hat{k}$  комутує з операторами  $\hat{\beta}$  і  $\hat{\alpha}$ , бо складається з добуток двох матриць  $\hat{\alpha}$  (наприклад,  $\hat{\alpha}_x\hat{\alpha}_y = i\hat{\Sigma}_z$ ), кожна з яких антикомутує за  $\hat{\alpha}$  і  $\hat{\beta}$ , а їх добуток комутує з  $\hat{\alpha}$  і  $\hat{\beta}$ .

Отже,  $\hat{k}$  є інтегралом руху. В сферичній системі координат  $\hat{k}$  залежить від  $\theta$  і  $\varphi$  і виражається через матриці Дірака.

Визначимо власні значення оператора  $\hat{k}$ . За означенням,

$$\hat{\beta}\hat{\hbar}\hat{k} = (\hat{\Sigma}\hat{L}) + \hbar.$$

Знайдемо квадрат  $\hat{\beta}\hat{\hbar}\hat{k}$ , взявши до уваги, що  $\hat{\Sigma}_x^2 = \hat{\Sigma}_y^2 = \hat{\Sigma}_z^2 = 1$ ,  $\hat{\Sigma}_x\hat{\Sigma}_y = -\hat{\Sigma}_y\hat{\Sigma}_x = i\hat{\Sigma}_z$ ,  $\hat{L}_x\hat{L}_y - \hat{L}_y\hat{L}_x = i\hbar\hat{L}_z$ :

$$(\hat{\beta}\hat{\hbar}\hat{k})^2 = \hat{L}^2 + \hbar^2 + (\hat{\Sigma}\hat{L})\hbar = \left(\hat{L} + \frac{1}{2}\hbar\hat{\Sigma}\right)^2 + \frac{\hbar^2}{4} = \hat{J}^2 + \frac{\hbar^2}{4}.$$

Звідси власні значення оператора  $(\hat{\beta}\hat{\hbar}\hat{k})^2$

$$\hbar^2 j(j+1) + \frac{\hbar^2}{4} = \hbar^2 \left(j + \frac{1}{2}\right)^2.$$

Власні значення оператора  $\hat{\beta}\hat{\hbar}\hat{k}$ , які позначимо через  $\hbar k$ , становитимуть  $k = \pm 1; \pm 2; \pm 3; \dots$

Підіб'ємо підсумок. Розглянувши рівняння Дірака

$$\left(E + \frac{Ze^2}{r} - c(\hat{\alpha}\hat{p}) - mc^2\hat{\beta}\right)\psi(\mathbf{r}, t) = 0,$$

ми перейшли до сферичної системи координат і досягли відокремлення змінних:

$$\left(E + \frac{Ze^2}{r} - c\hat{\alpha}_r\hat{p}_r - ic\frac{\hat{\alpha}_r}{r}\hat{\beta}\hat{\hbar}k - mc^2\hat{\beta}\right)\psi(r, t) = 0. \quad (70.9)$$

В операторі  $\hat{k}$  зібрано кутові змінні.

Припустимо, що власні функції оператора  $\hat{k}$  відомі. Ввівши їх до складу  $\psi(\mathbf{r}, t)$  і подіявши оператором Гамільтона, дістанемо замість  $\hat{\hbar}\hat{k}$  його значення  $\hbar k = \pm\hbar\left(j + \frac{1}{2}\right)$ . Після цього кутові змінні можна вилучити й знайти рівняння тільки для радіальної функції:

$$\left(E + \frac{Ze^2}{r} - c\hat{\alpha}_r\hat{p}_r - ic\frac{\hat{\alpha}_r}{r}\hat{\beta}\hat{\hbar}k - mc^2\hat{\beta}\right)\psi_E(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (70.10)$$

Тут  $\psi_E(\mathbf{r}, t) = \psi_E(\mathbf{r}) \exp(-\frac{1}{\hbar}Et)$ . Зрозуміло, що функція  $\psi_E(\mathbf{r}, t)$  має матричну форму. Проте її ранг не четвертий, як це було для функції  $\psi(\mathbf{r}, t)$  у вихідному рівнянні Дірака, а тільки другий. Із фізичної точки зору це очевидно, оскільки рух у спіновому просторі вже враховано у власному значенні  $\hbar k$ , а з математичної — це пояснюється тим, що в рівнянні (70.9) є лише дві матриці  $\hat{\alpha}_r$  і  $\hat{\beta}$ , які мають бути такими, щоб  $\hat{\alpha}_r^2 = \hat{\beta}^2 = \mathbf{1}$ ,  $\hat{\alpha}_r \hat{\beta} + \hat{\beta} \hat{\alpha}_r = \mathbf{0}$ . Для узгодження згаданих двох умов достатньо взяти за  $\hat{\alpha}_r$  і  $\hat{\beta}$  будь-які дві з трьох матриць Паулі.

Нехай  $\hat{\alpha}_r = -\hat{\sigma}_y$ , а  $\hat{\beta} = -\hat{\sigma}_z$ . Згадаємо, що

$$p_r \frac{1}{r} f(r) = -i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \frac{1}{r} f(r) = -\frac{i\hbar}{r} \frac{\partial f(r)}{\partial r}.$$

Шукатимемо  $\psi_E(r)$  у вигляді двокомпонентної матриці, яка залежить від  $r$ :

$$\psi_E(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} f_E(\mathbf{r}),$$

де  $f_E(\mathbf{r})$  — спірна функція,  $f_E(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \Phi_1(\mathbf{r}) \\ \Phi_2(\mathbf{r}) \end{pmatrix}$ . Підставивши замість  $\psi_E(\mathbf{r})$  функцію  $\frac{1}{r} f_E(\mathbf{r})$ , зведемо рівняння до такого вигляду:

$$\left( E + \frac{Ze^2}{r} - i\hbar c \hat{\sigma}_y \frac{\partial}{\partial r} + \frac{c}{r} \hat{\sigma}_x \hbar k + mc^2 \hat{\sigma}_z \right) f_E(\mathbf{r}) = 0.$$

Перемножимо рядки матриць  $\hat{\sigma}_x$ ,  $\hat{\sigma}_y$  і  $\hat{\sigma}_z$  на спінор  $f_E(\mathbf{r})$ . У результаті дістанемо рівняння для  $\Phi_1(\mathbf{r})$  і  $\Phi_2(\mathbf{r})$ :

$$\left( E + mc^2 + \frac{Ze^2}{r} \right) \Phi_1(\mathbf{r}) - c\hbar \frac{\partial \Phi_2(\mathbf{r})}{\partial r} + \frac{c\hbar k}{r} \Phi_2(\mathbf{r}) = 0;$$

$$\left( E - mc^2 + \frac{Ze^2}{r} \right) \Phi_2(\mathbf{r}) + c\hbar \frac{\partial \Phi_1(\mathbf{r})}{\partial r} + \frac{c\hbar k}{r} \Phi_1(\mathbf{r}) = 0.$$

Добуто систему двох рівнянь для двох радіальних функцій  $\Phi_1(\mathbf{r})$  та  $\Phi_2(\mathbf{r})$  [замість одного рівняння для радіальної функції, як це було в нерелятивістській задачі (див. п. 29)]. Одне з них відповідає частинці з енергією спокою  $mc^2$ , а друге — частинці з енергією спокою  $-mc^2$ . Як слід було сподіватися, маємо рівняння для радіальної компоненти відповідно електрона й позитрона. Визначимо зв'язані стани релятивістського електрона в полі ядра. У зв'язку з цим зауважимо:  $E < mc^2$ ;

$\lim_{r \rightarrow 0} f_E(r) = 0$ ,  $f_E(r)$  — скінченна функція при  $r \rightarrow 0$ . Подібно до нерелятивістської задачі виділимо асимптотичні розв'язки. Для цього перейдемо до безрозмірної форми рівняння, ввівши відповідні одиниці довжини. Знайдемо їх, поділивши обидва рівняння на спільний енергетичний множник  $\sqrt{m^2 c^4 - E^2}$ . Позначимо

$$\frac{E + mc^2}{\sqrt{m^2 c^4 - E^2}} = \alpha_1,$$

$$\frac{E - mc^2}{\sqrt{m^2 c^4 - E^2}} = -\alpha_2, \quad \alpha_1 \alpha_2 = 1.$$

Величина  $c\hbar/\sqrt{m^2 c^4 - E^2} = a$  матиме розмірність довжини. Її й візьмемо за одиницю довжини в радіальній задачі\*. Якщо  $m^2 c^4 \gg E^2$ , то  $a \simeq \frac{\hbar}{mc} = \lambda_K$  — довжина хвилі Комптона. Перейдемо до безрозмірних довжин  $\rho = r/a$ . Для потенціальної енергії матимемо

$$\frac{Ze^2}{r} \frac{1}{\sqrt{m^2 c^4 - E^2}} = \frac{Ze^2 a}{c\hbar r} = \frac{Z\gamma}{\rho},$$

де  $\gamma = e^2/\hbar c$  — універсальна безрозмірна величина, яка називається константою електромагнітної взаємодії,  $\gamma = 1/137$ . Після введення нових позначень рівняння наберуть такого вигляду:

$$\begin{aligned} \left(\alpha_1 + \frac{Z\gamma}{\rho}\right) \Phi_1(\rho) - \frac{\partial \Phi_2(\rho)}{\partial \rho} + \frac{k}{\rho} \Phi_2(\rho) &= 0; \\ \left(-\alpha_2 + \frac{Z\gamma}{\rho}\right) \Phi_2(\rho) + \frac{\partial \Phi_1(\rho)}{\partial \rho} + \frac{k}{\rho} \Phi_1(\rho) &= 0. \end{aligned} \quad (70.11)$$

Перейшовши до  $\rho \rightarrow \infty$ , матимемо асимптотичні випадки

$$\begin{aligned} \alpha_1 \Phi_1(\rho) - \frac{\partial \Phi_2(\rho)}{\partial \rho} &= 0; \\ -\alpha_2 \Phi_2(\rho) + \frac{\partial \Phi_1(\rho)}{\partial \rho} &= 0; \\ \Phi_2(\rho) &= \frac{1}{\alpha_2} \frac{\partial \Phi_1(\rho)}{\partial \rho}; \\ \alpha_1 \alpha_2 \Phi_1(\rho) - \frac{\partial^2 \Phi_1(\rho)}{\partial \rho^2} &= 0. \end{aligned}$$

\* Оскільки енергія зв'язаного стану менша за нуль,  $E < mc^2$ .

Звідси

$$\Phi_1(\rho) = c_1 e^{-\rho} + c_2 e^{\rho}.$$

Визначимо стани  $\Phi_1(\rho)$ , в яких електрон рухається в обмеженому просторі навколо ядра. Покладемо  $c_2 = 0$ . Знайдемо асимптотичні розв'язки

$$\Phi_1(\rho) \underset{\rho \rightarrow \infty}{\sim} e^{-\rho};$$

$$\Phi_2(\rho) \underset{\rho \rightarrow \infty}{\sim} e^{-\rho}.$$

Далі метод розвивається подібно до того, як це було в нерелятивістській задачі. Шукаємо  $\Phi_1(\rho)$  і  $\Phi_2(\rho)$  у вигляді підстановок

$$\Phi_1(\rho) = e^{-\rho} f_1(\rho); \quad \Phi_2(\rho) = e^{-\rho} f_2(\rho);$$

$$f_1(\rho) = \rho^s (a_0 + a_1 \rho + a_2 \rho^2 + \dots); \quad (70.12)$$

$$f_2(\rho) = \rho^s (b_0 + b_1 \rho + b_2 \rho^2 + \dots).$$

Тут, очевидно, значення  $s$  має бути додатним і більшим за одиницю, щоб радіальний спінор  $f_E(\mathbf{r})$  був скінченним при  $\mathbf{r} = 0$ . Підставивши (70.12) у (70.11), дістанемо рівняння для функцій  $f_1(\rho)$  і  $f_2(\rho)$ :

$$\left( \alpha_1 + \frac{Z\gamma}{\rho} \right) f_1(\rho) - \frac{\partial f_2(\rho)}{\partial \rho} + \left( \frac{k}{\rho} + 1 \right) f_2(\rho) = 0,$$

$$\left( -\alpha_2 + \frac{Z\gamma}{\rho} \right) f_2(\rho) + \frac{\partial f_1(\rho)}{\partial \rho} + \left( \frac{k}{\rho} - 1 \right) f_1(\rho) = 0.$$

Тепер замість  $f_1(\rho)$  і  $f_2(\rho)$  підставимо їхні розклади (70.12) і порівняємо коефіцієнти при однакових степенях  $\rho$ . Дістанемо рівняння для  $s$  і рекурентні співвідношення для коефіцієнтів  $a_\nu$  і  $b_\nu$ ,  $\nu = 0; 1; 2; \dots$ :

$$Z\gamma a_0 - (s - k)b_0 = 0;$$

$$Z\gamma b_0 + (s + k)a_0 = 0;$$

.....

$$(s - k + \nu)b_\nu - Z\gamma a_\nu - \alpha_1 a_{\nu-1} - b_{\nu-1} = 0;$$

$$(s + k + \nu)a_\nu + Z\gamma b_\nu - \alpha_2 b_{\nu-1} - a_{\nu-1} = 0. \quad (70.13)$$

З перших двох рівнянь матимемо

$$a_0 = \frac{(s - k)b_0}{Z\gamma};$$

$$Z\gamma b_0 + \frac{(s-k)(s+k)}{Z\gamma} b_0 = 0;$$

$$s^2 - k^2 + Z^2\gamma^2 = 0;$$

$$s = \pm \sqrt{k^2 - Z^2\gamma^2} = \pm |k| \sqrt{1 - \frac{Z^2\gamma^2}{k^2}}.$$

З граничних умов при  $r = 0$  (70.12) беремо тільки  $s = +|k| \sqrt{1 - \frac{Z^2\gamma^2}{k^2}}$ .

З рівнянь (70.13) дістанемо\*

$$((s - k + \nu)\alpha_2 - Z\gamma)b_\nu = (s + k + \nu + Z\gamma\alpha_2)a_\nu. \quad (70.15)$$

З цієї рівності, а також з одного з рівнянь (70.13) можна визначити рекурентні співвідношення окремо для  $a_\nu$ , і окремо для  $b_\nu$ . Так, при  $\nu \rightarrow \infty$

$$\alpha_2 b_\nu = a_\nu,$$

а з першого з рівнянь (70.13) знаходимо (при  $\nu \rightarrow \infty$ )

$$(s - k + \nu + 1)b_{\nu+1} - Z\gamma\alpha_2 b_{\nu+1} - \alpha_1\alpha_2 b_\nu - b_\nu = 0.$$

І далі при  $\nu \rightarrow \infty$

$$(\nu + 1)b_{\nu+1} = 2b_\nu, \quad \text{або} \quad \frac{b_{\nu+1}}{b_\nu} = \frac{2}{\nu + 1}.$$

Аналогічна ситуація виникла б і під час дослідження другого з рівнянь (70.13). Це означає, що ряд для  $f_1(\rho)$  і  $f_2(\rho)$  при  $\rho \rightarrow \infty$  поводить себе як  $e^{2\rho}$ , а тоді  $\Phi_1(\rho)$  і  $\Phi_2(\rho)$  згідно з (70.12) матимуть асимптотичний характер, як  $e^\rho$ , що суперечить граничній умові. Звідси випливає, що ряди для  $f_1(\rho)$  і  $f_2(\rho)$  слід обірвати на певному максимальному степені  $\rho^{n_r}$ . Вимагаючи, щоб  $b_{n_r+1} = a_{n_r+1} = 0$ , матимемо

$$\alpha_1 a_{n_r} = -b_{n_r}.$$

Тут  $n_r$  править за радіальне квантове число. Підставивши останнє співвідношення в (70.15), дістанемо рівняння для  $E$ , що входить до складу  $\alpha_1$  і  $\alpha_2$ :

$$((s - k + n_r)\alpha_2 - Z\gamma)\alpha_1 + s + k + n_r + Z\gamma\alpha_2 = 0,$$

\*Зауважимо, що до складу  $\alpha_1$  і  $\alpha_2$  входить невідоме власне значення  $E$ .



або

$$2(s + n_r) = Z\gamma(\alpha_1 - \alpha_2) = \frac{2EZ\gamma}{\sqrt{m^2c^4 - E^2}}.$$

Звідси вже знаходимо власні значення енергії зв'язаного стану

$$E = \pm \sqrt{\frac{m^2c^4}{1 + \frac{Z^2\gamma^2}{(s + n_r)^2}}}. \quad (70.16)$$

Для визначення радіальної частини хвильової функції використовуємо співвідношення (70.12). Замість  $s$  підставляємо його значення, задане в (70.14), а далі з рівнянь (70.13) знаходимо коефіцієнти  $a_\nu$  і  $b_\nu$ . Це завдання докладно не розглядатимемо. Нам важливо було знайти власні значення енергії релятивістського електрона в полі ядра, що ми й зробили, вивівши формулу (70.16).

## 71

### ТОНКА СТРУКТУРА ЕНЕРГЕТИЧНИХ РІВНІВ

Проаналізуємо власні значення енергії для руху релятивістського електрона в полі ядра, задані формулою (70.16). Запишемо її в зручному вигляді

$$E = \pm mc^2 \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{Z^2\gamma^2}{(s + n_r)^2}}}, \quad (71.1)$$

де згідно з (70.14)

$$s = |k| \sqrt{1 - \frac{Z^2\gamma^2}{k^2}}.$$

Перейдемо до нерелятивістських наближень, розвинувши вираз (71.1) у ряд за степенями  $\gamma^2$ . Зазначимо, що це розвинення еквівалентне розкладу за степенями  $v^2/c^2$ . Справді,

$$\gamma^2 = (e^2/\hbar c)^2 = \frac{e^2}{\hbar^2} \frac{me^2}{mc^2} = \frac{e^2}{a_B} \frac{1}{mc^2} \sim \frac{mv^2}{mc^2}.$$

Розглянемо добутки

$$mc^2\gamma^2 = \frac{e^2}{a_B};$$

$$mc^2\gamma^4 \approx \frac{e^2 \nu^2}{a_B c^2}.$$

Із цього випливає, що в розвиненні виразу (71.1) доданки, пропорційні  $\gamma^2$ , будуть нерелятивістськими значеннями енергії, а перші релятивістські поправки є величинами, пропорційними  $\gamma^4$ . Обмежимося тут саме такими поправками. Розвинемо в (71.1) квадратний корінь у ряд за степенями  $\gamma^2$ :

$$E = \pm mc^2 \left\{ 1 - \frac{1}{2} \frac{Z^2\gamma^2}{(n_r + s)^2} + \frac{1}{24} \frac{3}{(n_r + s)^4} (Z\gamma)^4 - \dots \right\}. \quad (71.2)$$

Тут  $s$  є релятивістською характеристикою. Розвинемо її також у ряд за степенями  $\gamma^2$ :

$$s = +|k| \sqrt{1 - \frac{Z^2\gamma^2}{k^2}} = |k| \left\{ 1 - \frac{1}{2} \frac{Z^2\gamma^2}{k^2} \right\} = |k| - \frac{1}{2} \frac{Z^2\gamma^2}{|k|}. \quad (71.3)$$

Якщо треба обмежитися доданками, пропорційними  $\gamma^4$ , то достатньо в другому доданку у фігурних дужках підставити  $s = |k| - \frac{1}{2} \frac{Z^2\gamma^2}{|k|}$ , а в третьому доданку, який уже пропорційний  $\gamma^4$ , покласти  $s = |k|$ . Для другого доданка запишемо

$$\begin{aligned} \frac{Z^2\gamma^2}{\left(n_r + |k| - \frac{1}{2} \frac{Z^2\gamma^2}{|k|}\right)^2} &= \frac{Z^2\gamma^2}{(n_r + |k|)^2 \left(1 - \frac{1}{2} \frac{Z^2\gamma^2}{(n_r + |k|)|k|}\right)^2} = \\ &= \frac{Z^2\gamma^2}{(n_r + |k|)^2} + \frac{Z^4\gamma^4}{(n_r + |k|)^3 |k|}. \end{aligned}$$

Позначимо  $n_r + |k| = n$ , де  $n$  — головне квантове число. За означенням,  $k = j + \frac{1}{2}$ , а  $n_r$ , як уже зазначалося, відіграє роль радіального квантового числа,  $n_r = 1; 2; \dots$  Тоді

$$\begin{aligned} E &= \pm mc^2 \left\{ 1 - \frac{1}{2} \frac{Z^2\gamma^2}{n^2} - \frac{1}{2} \frac{Z^4\gamma^4}{n^3|k|} + \frac{3}{8} \frac{Z^4\gamma^4}{n^4} \right\} = \\ &= \pm mc^2 \mp \frac{Z^2 e^2}{2a_B} \frac{1}{n^2} \mp \frac{Z^2 e^2}{2a_B} \left\{ \frac{Z^2\gamma^2}{n^3|k|} - \frac{3}{4} \frac{Z^2\gamma^2}{n^4} \right\}. \quad (71.4) \end{aligned}$$

Власні значення енергії електрона в полі ядра

$$E_+ = mc^2 - \frac{Z^2 e^2}{2a_B} \frac{1}{n^2} - \frac{Z^2 e^2}{2a_B} \left\{ \frac{Z^2\gamma^2}{n^3|k|} - \frac{3}{4} \frac{Z^2\gamma^2}{n^4} \right\}. \quad (71.5)$$

Знак енергії  $E_-$  відповідає руху позитрона в полі (негативному) ядра. Перший доданок у формулі (71.5) — це енергія спокою електрона, другий — нерелятивістська енергія зв'язаного електрона в полі ядра, а третій — релятивістська поправка  $\Delta E_{\text{рел}}$ . На відміну від нерелятивістської енергії, релятивістська поправка

$$\Delta E_{\text{рел}} = -\frac{Z^2 e^2}{2a_B} \left\{ \frac{Z^2 \gamma^2}{n^3 |k|} - \frac{3}{4} \frac{Z^2 \gamma^2}{n^4} \right\} \quad (71.6)$$

залежить від  $|k|$ .

При заданому  $n$  для  $k$  матимемо  $(n-1)$  значень від 1 до  $n$ . Отже, ширина тонкої структури

$$\frac{Z^2 e^2}{2a_B} \frac{Z^2 \gamma^2}{n^3} \left( 1 - \frac{1}{n} \right) = \frac{Z^2 e^2}{2} Z^2 \gamma^2 \frac{n-1}{n} \frac{1}{n^3}.$$

Це означає, що релятивістські поправки суттєві для станів із малими значеннями  $n$  і великими  $Z$ .

## 72

### ПОТЕНЦІАЛИ ТОНКОЇ СТРУКТУРИ

Розглядаючи рівняння Дірака для частинки в полі ядра, ми переконалися, що повний момент  $\hat{J}$  є інтегралом руху. Нам удалося відокремити змінні в рівнянні Дірака й виділити оператор  $\hat{\beta} \hat{k}$ , що виражає повний момент  $\hat{J}$ . Власні значення оператора  $\hat{k}$  також є інтегралами руху й дорівнюють  $\pm(j+1/2)$ , де  $j$  — внутрішнє квантове число, а  $J^2 = \hbar^2 j(j+1)$ .

Під час розв'язування згаданого рівняння Дірака припускалося, що власні функції оператора  $\hat{k}$  відомі, замість  $\hat{k}$  підставлялося його власне значення, після чого розв'язувалася радіальна задача. Шукали такі розв'язки, які описують рух електрона в обмеженому просторі навколо ядра. В результаті, як у нерелятивістській задачі, було знайдено власне значення енергії руху релятивістського електрона в полі ядра. Але на відміну від нерелятивістської задачі воно залежало від двох квантових чисел. Було визначено тонку структуру, для опису якої виявилось достатнім у розвиненні енергії за квадратом константи тонкої структури обмежитися членами, пропорційними  $\gamma^4$ . Було показано, що розвинення за  $\gamma^2$  рівнозначне розкладу за степенями  $v^2/c^2$ . Зрозуміло, що тонку

структуру не можна дістати з нерелятивістського рівняння Шредінгера для електрона в полі ядра. Для цього в нерелятивістський гамільтоніан треба ввести певні додаткові оператори, середнє значення яких пропорційне  $v^2/c^2$ . Щоб з'ясувати вигляд цих додаткових операторів, слід виходити з рівняння Дірака. Виділивши в його енергії  $E$  енергію спокою, поклавши  $E = E' + mc^2$ , ми відразу переходимо до опису електронного стану.

Тепер про хвильову функцію. Вона являє собою чотирикомпонентну матрицю й має великі та малі компоненти, подібно до того, як це було у формулі (67.12) для вільного електрона. Рівняння Дірака є матричним рівнянням із матрицями 4-го рангу. Тому воно еквівалентне чотирьом звичайним рівнянням, у кожному з яких коефіцієнтами є числа. Якщо чотирикомпонентну функцію зобразити у вигляді матриці  $\begin{pmatrix} \Phi \\ \chi \end{pmatrix}$ , де до складу субматриці  $\Phi$  входять великі компоненти, а до складу субматриці  $\chi$  — малі, то рівняння, яке дістаємо для  $\Phi$  шляхом виключення  $\chi$ , є двокомпонентним рівнянням, яке описує рух частинки.

Щоб виконати цю програму, повернемося до вихідного рівняння й запишемо його в такому вигляді:

$$\left[ (E - e\varphi)\hat{I} - mc^2\hat{\beta} - c\hat{\alpha} \left( \hat{p} - \frac{e}{c}\hat{A} \right) \right] \begin{pmatrix} \Phi \\ \chi \end{pmatrix} = 0. \quad (72.1)$$

Тут оператори  $\hat{I}$ ,  $\hat{\beta}$  та  $\hat{\alpha}$  зображені через субматриці

$$\hat{I} = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & 0 \\ 0 & \mathbf{1} \end{pmatrix}; \quad \hat{\beta} = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & 0 \\ 0 & -\mathbf{1} \end{pmatrix}; \quad \hat{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma} \\ \hat{\sigma} & 0 \end{pmatrix},$$

де  $\mathbf{1}$  — одинична субматриця 2-го рангу,  $\mathbf{1} = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & 0 \\ 0 & \mathbf{1} \end{pmatrix}$ . Рівняння (72.1) розпадається на сукупність двох матричних рівнянь

$$\begin{aligned} (E - e\varphi - mc^2)\Phi - c\hat{\sigma} \left( \hat{p} - \frac{e}{c}\hat{A} \right) \chi &= 0; \\ (E - e\varphi + mc^2)\chi - c\hat{\sigma} \left( \hat{p} - \frac{e}{c}\hat{A} \right) \Phi &= 0. \end{aligned} \quad (72.2)$$

Маючи на увазі перехід до нерелятивістської границі з урахуванням поправок, пропорційних  $v^2/c^2$ , покладемо  $E = E' + mc^2$ . З другого з рівнянь (72.2) видно, що  $\chi \sim \frac{v}{c}\Phi$  і справді є малою компонентою. Визначимо  $\chi$  через  $\Phi$ :

$$\chi = \frac{c}{E - e\varphi + mc^2} \hat{\sigma} \left( \hat{p} - \frac{e}{c}\hat{A} \right) \Phi$$

і підставимо в перше з рівнянь (72.2). В результаті дістанемо рівняння для великої компоненти, що описує рух електрона в електромагнітному полі з потенціалами  $\varphi$  і  $A$ :

$$(E' - e\varphi)\Phi = c\hat{\sigma} \left( \hat{p} - \frac{e}{c}\hat{A} \right) \frac{1}{2mc^2 + E' - e\varphi} c\hat{\sigma} \left( \hat{p} - \frac{e}{c}\hat{A} \right) \Phi. \quad (72.3)$$

Вважаємо, що тут  $\frac{E' - e\varphi}{2mc^2} \ll 1$  і  $\langle \hat{p} \rangle > \langle \frac{e}{c}\hat{A} \rangle$ . Здійснивши розвинення в ряд у правій частині рівняння й обмежившись доданками, пропорційними  $\frac{v^2}{c^2}$ , матимемо

$$(E' - e\varphi)\Phi = \left\{ \frac{1}{2m} \left( \hat{p} - \frac{e}{c}\hat{A} \right)^2 - \frac{E' - e\varphi}{2mc^2} \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{i\hbar e}{4m^2c^2} (\nabla\varphi\hat{p}) - \right. \\ \left. - (\mu_s\mathbf{H}) + \frac{e\hbar}{4m^2c^2} (\hat{\sigma}[\nabla\varphi \times \hat{p}]) \right\} \Phi, \quad (72.4)$$

де

$$\mu_s = \frac{e\hbar}{2mc} \hat{\sigma}; \quad \mathbf{H} = \text{rot } A.$$

Дістали нерелятивістське рівняння для руху електрона в електромагнітному полі й релятивістські поправки, пропорційні  $v^2/c^2$ . До складу рівняння входять спінові матриці  $\hat{\sigma}$ . Воно є рівнянням для двокомпонентної функції  $\Phi$ .

Рівняння (72.3) і (72.4) використаємо в наступних параграфах, коли розглядатимемо вплив зовнішніх полів на атом. А тепер покладемо  $\hat{A} = 0$ ,  $e\varphi = -\frac{Ze^2}{r}$ . За цих значень знайдемо нерелятивістське наближення рівняння Дірака, що описує відносний рух електрона в полі ядра з точністю до поправок  $v^2/c^2$ :

$$E'\Phi = \left\{ \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} - \frac{E' - e\varphi}{2mc^2} \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{e\hbar}{4m^2c^2} (\hat{\sigma}[\nabla\varphi \times \hat{p}]) + \right. \\ \left. + \frac{i\hbar e}{4m^2c^2} (\mathbf{E}\hat{p}) \right\} \Phi, \quad \text{де } \mathbf{E} = -\nabla\varphi.$$

До нерелятивістського гамільтоніана увійшло три поправки. Перша з них

$$\frac{E' - e\varphi}{2mc^2} \frac{\hat{p}^2}{2m} \simeq \frac{p^2}{4m^2c^2} \frac{\hat{p}^2}{2m} \quad (72.5)$$

є релятивістською поправкою на залежність маси частинки від швидкості. Вона впливає з релятивістського співвідношення між енергією та імпульсом для вільної частинки

$$\begin{aligned} E &= \sqrt{m^2 c^4 - c^2 p^2} = mc^2 \sqrt{1 + \frac{p^2}{m^2 c^2}} = m_{\text{рел}} c^2 = \\ &= mc^2 \left\{ 1 + \frac{1}{2} \frac{p^2}{m^2 c^2} - \frac{1}{8} \frac{p^2}{m^2 c^2} \frac{p^2}{m^2 c^2} + \dots \right\} = \\ &= mc^2 + \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{8} \frac{p^2}{m^2 c^2} \frac{p^2}{m}. \end{aligned}$$

Другий доданок  $\frac{e\hbar}{2m^2 c^2} (\hat{\sigma} [\nabla \varphi \times \hat{p}])$  — поправка на спин-орбітальну взаємодію. Для електрона в кулонівському полі ядра  $e\varphi = -\frac{Ze^2}{r}$  і  $e\nabla\varphi = \frac{Ze^2}{r^3} \mathbf{r}$ . Підставивши ці вирази у векторний добуток і зауваживши, що  $\hat{\mathbf{L}} = [\mathbf{r} \times \mathbf{p}]$ , матимемо

$$\frac{\hbar}{4m^2 c^2} \left( \hat{\sigma} \left[ \nabla \left( -\frac{Ze^2}{r} \right) \times \hat{p} \right] \right) = \gamma(r) (\hat{\sigma} \hat{\mathbf{L}}),$$

де

$$\gamma(r) = \frac{\hbar}{4m^2 c^2} \frac{Ze^2}{r^3}.$$

Цей вираз можна записати компактніше, ввівши спіновий і орбітальний магнітні моменти

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_s = \frac{e}{mc} \frac{\hbar}{2} \hat{\boldsymbol{\sigma}}; \quad \hat{\boldsymbol{\mu}}_L = \frac{e}{mc} \hat{\mathbf{L}}.$$

Тоді

$$\gamma(r) (\hat{\boldsymbol{\sigma}} \hat{\mathbf{L}}) = \frac{Z}{2r^3} (\hat{\boldsymbol{\mu}}_s \hat{\boldsymbol{\mu}}_L). \quad (72.6)$$

Як бачимо, спин-орбітальна взаємодія спадає обернено пропорційно кубу відстані. Ця взаємодія важлива під час розгляду станів внутрішніх електронних оболонок у багатоелектронних атомах.

Нарешті третій доданок

$$\frac{i\hbar e}{4\pi m^2 c^2} (\mathbf{E} \hat{p}) \quad (72.7)$$

не має безпосередньої нерелятивістської інтерпретації. В релятивістську теорію його ввів Дж. Дарвін.

Виходячи з нерелятивістського рівняння

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad \hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r},$$

слід було б трактувати релятивістські поправки як збурення

$$\hat{H}_1 = -\frac{E' - e\varphi}{2mc^2} \frac{\hat{p}^2}{2m} + \gamma(\mathbf{r})(\hat{\sigma}\hat{\mathbf{L}}) + \frac{i\hbar e}{4m^2c^2}(\mathbf{E}\hat{\mathbf{p}}) \quad (72.8)$$

і знайти поправку до енергії за теорією збурень. Тоді в першому порядку теорії збурень знову дістали б згадану вище релятивістську поправку (71.6).

### 73

## ЧАСТИНКА В ЕЛЕКТРОМАГНІТНОМУ ПОЛІ

Як відомо, коли частинка перебуває в електромагнітному полі, що характеризується потенціалами  $\mathbf{A}$  і  $\varphi$ , і напруженість електричного поля  $\mathbf{E} = -\nabla\varphi - \frac{1}{c} \frac{d\mathbf{A}}{dt}$ , а напруженість магнітного поля  $\mathbf{H} = \text{rot } \mathbf{A}$ , то імпульс  $\mathbf{p}$  слід замінити на  $\mathbf{P}$  — узагальнений імпульс,  $\mathbf{P} = \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}$ , а енергію  $E$  — на  $E - e\varphi$ . Стосовно рівняння Дірака видно, що така заміна залишає це рівняння коваріантним, бо воно набирає форми (70.1):

$$\left( E - e\varphi - c \left( \hat{\alpha} \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \right) - mc^2 \hat{\beta} \right) \psi(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (73.1)$$

У цій загальній формі в попередньому параграфі встановлено зв'язок між нерелятивістським рівнянням Шредингера та рівнянням Дірака для електрона в електричному полі ядра. Знайдено три релятивістські поправки (72.5)—(72.7). Серед них поправка на спин-орбітальну взаємодію (72.6) дуже важлива при розгляді багатоелектронних атомів. Тонка структура електронних рівнів, пов'язана з релятивістськими поправками, задається формулою (71.6).

Тепер знову, виходячи з рівняння (73.1), здійсимо перехід до нерелятивістського наближення для частинки в електромагнітному полі, яке характеризується потенціалами  $\varphi$  і  $\mathbf{A}$ , щоб описати поведінку електрона в магнітному полі  $\mathbf{H}$ . Такий перехід має й самостійний інтерес, бо виявляється, що серед релятивістських поправок є одна, яка характеризує взаємодію спіну з магнітним полем. За порядком величини вона дорівнює нерелятивістській взаємодії частинки з полем.

Помножимо рівняння Дірака в полі на оператор:

$$(E - e\varphi) + c \left( \hat{\alpha} \left( \hat{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \right) + mc^2 \hat{\beta}.$$

Ураховуючи, що  $E = E' + mc^2$  і  $\hat{E}' \sim i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ , дістанемо

$$\left\{ (\hat{E}' - e\varphi)^2 - c \left( \hat{\alpha} \left( \hat{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \right) c \left( \hat{\alpha} \left( \hat{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \right) - m^2 c^4 + \right. \\ \left. + (\hat{E}' - e\varphi) c \left( \hat{\alpha} \left( \hat{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \right) + c \left( \hat{\alpha} \left( \hat{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \right) (\hat{E}' - e\varphi) \right\} \psi(\mathbf{r}, t) = 0.$$

Для матриць Дірака справедливе співвідношення

$$(\hat{\alpha} \hat{A})(\hat{\alpha} \hat{B}) = (\hat{A} \hat{B}) + i(\hat{\Sigma}[\hat{A} \times \hat{B}]),$$

де  $\hat{\Sigma} = \begin{pmatrix} \hat{\sigma} & 0 \\ 0 & \hat{\sigma} \end{pmatrix}$ . Крім того,

$$\left[ \left( \hat{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \times \left( \hat{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \right] = -\frac{e}{c} [\hat{p} \times \mathbf{A}] = \\ = i\hbar \frac{e}{c} [\nabla \times \mathbf{A}] = i\hbar \frac{e}{c} \text{rot } \mathbf{A} = i\hbar \frac{e}{c} \mathbf{H}.$$

Далі матимемо

$$(e\varphi \hat{p} - \hat{p} e\varphi) = i\hbar e \nabla \varphi; \\ \left( \hat{E}' \frac{e}{c} \mathbf{A} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \hat{E}' \right) = i\hbar e \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}.$$

Взявши все до уваги, дістанемо

$$(\hat{E}' - e\varphi)^2 - c^2 \left( \hat{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + c\hbar e \left[ \hat{\Sigma} \mathbf{H} - m^2 c^4 - ic\hbar e (\hat{\alpha} \mathbf{E}) \right] \psi(\mathbf{r}, t) = 0.$$

Це також рівняння Дірака. Воно відрізняється від рівняння Клейна—Гордона наявністю доданка  $(\hat{\Sigma} \mathbf{H})$ , що описує взаємодію спіну частинки з полем.

Перейдемо тепер до нерелятивістського наближення, залишаючи в рівнянні поправки, пропорційні  $v^2/c^2$ , і нехтуючи поправками вищого степеня. У хвильовій функції виділимо множник, який пов'язаний з енергією спокою частинки, вважаючи, що  $E = E' + mc^2$ , де  $E'$  — нерелятивістська частина енергії частинки. Покладемо  $\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} mc^2 t} \psi'(\mathbf{r}, t)$ . Така заміна еквівалентна підстановці  $\hat{E} = \hat{E}' + mc^2$ . У виразі

$$\hat{E}' \psi(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} mc^2 t} (\hat{E}' + mc^2) \psi'(\mathbf{r}, t)$$



$\psi'(\mathbf{r}, t)$  — усе ще чотирикомпонентний спіно́р. У рівнянні Дірака дістаємо

$$\left\{ (\hat{E}' - e\varphi)^2 + 2mc^2(E' - e\varphi) - c^2 \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + c\hbar e(\hat{\Sigma} \mathbf{H}) - i\hbar e(\hat{\alpha} \mathbf{E}) \right\} \psi'(\mathbf{r}, t) = 0.$$

Поділимо рівняння на  $2mc^2$ . Тоді перший доданок буде величиною, пропорційною  $v^2/c^2$ . Доданок  $\frac{e}{mc} \frac{\hbar}{2} (\hat{\Sigma} \mathbf{H}) = \frac{e}{mc} (\hat{S} \mathbf{H})$  описує енергію взаємодії спіну з магнітним полем. Якщо  $\mathbf{L}$  — механічний момент частинки, а  $\hat{\mu}_L$  — магнітний, то, як відомо, в класичній фізиці  $\frac{\hat{\mu}_L}{\mathbf{L}} = \frac{e}{2mc}$ . Таким чином,  $\frac{e}{mc} (\hat{S} \mathbf{H}) = 2(\hat{\mu}_S \mathbf{H})$  і є величиною нерелятивістського наближення.

Доданок  $\frac{i\hbar e}{2mc^2} (\hat{\alpha} \mathbf{E})$  малий, порядку  $v^2/c^2$ . Справді,  $c\hat{\alpha}$  дорівнює швидкості частинки  $v$ . Якщо частинка локалізована в області  $a$ , то її енергія в полі має порядок  $e\mathbf{E}a$ . Тоді відношення цього доданка до енергії частинки в полі  $\mathbf{E}$

$$\frac{1}{2mc^2} \frac{\hbar v e \mathbf{E}}{\mathbf{E} a} \sim \frac{1}{2mc^2} \frac{\hbar v}{a} \sim \frac{pv}{2mc^2} \ll 1.$$

Доданок  $i\hbar e(\hat{\alpha} \mathbf{E})$ , діючи на хвильову функцію  $\psi'(\mathbf{r}, t)$ , перемішує великі й малі доданки  $\psi'(\mathbf{r}, t)$ . Якщо його опустити, то для хвильової функції можна обмежитися тільки головними доданками, зокрема, для електрона можна записати

$$\psi'(\mathbf{r}, t) \simeq \begin{vmatrix} u(\mathbf{r}, t) \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix},$$

де  $u(\mathbf{r}, t) = \begin{vmatrix} u_1(\mathbf{r}, t) \\ u_2(\mathbf{r}, t) \end{vmatrix}$ . Тоді дістанемо

$$\left( E' - e\varphi - \frac{1}{2m} \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + \frac{e}{mc} (\hat{S} \mathbf{H}) \right) u(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (73.2)$$

— нерелятивістське рівняння для електрона в електромагнітному полі, яке називають *рівнянням Паулі*. Воно вже не інваріантне відносно перетворень Лоренца. Справді, ліва частина не задовольняє умови коваріантності. В операторі  $\hat{E}' = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$  маємо першу похідну по часу й лінійну залежність від потенціалу  $\varphi$ . Водночас третій доданок перебуває в квадратичній залежності від  $\nabla$  і  $\mathbf{A}$ .



## АТОМ ВОДНЮ В МАГНІТНОМУ ПОЛІ

Розглядаючи теорію атома водню, ми переконалися, що рівні енергії вироджені за квантовими числами  $m$ , які описують значення проєкції  $\hat{J}$  на вісь квантування. Це виродження знімається в зовнішньому магнітному полі.

Нехай атом водню перебуватиме в сталому зовнішньому магнітному полі  $\mathbf{H}$ , напрямленому вздовж осі  $z$ . Задамо векторний потенціал  $\mathbf{A}$  у формі

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2}[\mathbf{H} \times \mathbf{r}],$$

де магнітне поле  $\mathbf{H} = (0, 0, H)$ . Використаємо рівняння Паулі (73.2), ввівши в нього релятивістські поправки. Доданок  $\frac{1}{2m} \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2$  тепер можна записати так:

$$\frac{1}{2m} \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \frac{i\hbar e}{2mc} \operatorname{div} \mathbf{A} - \frac{e}{mc} \mathbf{A} \hat{\mathbf{p}} + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2.$$

Як відомо,  $\operatorname{div} \mathbf{A} = 0$ ; крім того, поле вважатимемо слабким, і доданком  $\frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2$  знехтуємо. Для  $\frac{e}{mc} (\mathbf{A} \hat{\mathbf{p}})$  матимемо такий вираз:

$$\frac{e}{mc} \frac{1}{2} ([\mathbf{H} \times \mathbf{r}] \hat{\mathbf{p}}) = \frac{e}{2mc} \mathbf{H} [\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}] = \frac{e}{2mc} (\mathbf{H} \hat{\mathbf{L}}),$$

де  $\hat{\mathbf{L}}$  — оператор орбітального моменту імпульсу.

На основі (73.2) запишемо рівняння Шредінгера

$$E\psi(\mathbf{r}, t) = \left( \hat{H}_0 + \Delta \hat{H}_{\text{рел}} - \frac{e}{2mc} ((\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}})\mathbf{H}) \right) \psi(\mathbf{r}, t). \quad (74.1)$$

Тут  $\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{Ze^2}{r}$  — нерелятивістський гамільтоніан електрона в кулонівському полі ядра.

Вважатимемо, що енергія частинки в зовнішньому полі набагато менша від енергії внутрішнього руху, отже, поле лише збурює цей рух, що й спричиняє розщеплення рівнів.

Вплив поля відображується в гамільтоніані збурення

$$\hat{H}_1 = -\frac{1}{2} ((\hat{\mu}_L + 2\hat{\mu}_s)\mathbf{H}).$$

Поправки до енергії можна виразити через матричні елементи збурення, а для цього треба знати власні функції нульового наближення. Нульовим наближенням може бути  $\hat{H}_0$ , і тоді власними функціями нульового наближення будуть водневі функції або їх лінійні комбінації. За нульове наближення можна брати й  $\hat{H}_0 + \Delta\hat{H}_{\text{рел}}$ . Тоді власними функціями нульового наближення будуть добутки сферичних спінорів на певну радіальну функцію або лінійні комбінації цих функцій. Що вважати нульовим наближенням, залежить від значення  $H_1$ , тобто фактично від значення  $\mathbf{H}$ . Вважатимемо магнітне поле сильним, коли  $\langle \hat{H}_1 \rangle$  буде більшим від  $\langle \Delta\hat{H}_{\text{рел}} \rangle$ , і, навпаки, поле буде слабким, якщо  $\langle \hat{H}_1 \rangle < \langle \Delta\hat{H}_{\text{рел}} \rangle$ . Оцінити значення поля, що задовольняє ці умови, можна, взявши за  $\langle \Delta\hat{H}_{\text{рел}} \rangle$  відстань між дублетом у тонкій структурі. Тоді дістанемо

$$\frac{e}{mc} \hbar \mathbf{H} \leq \gamma^2 m \text{ (Ry)}.$$

Права частина є величиною порядку  $10^{-5}$  еВ. Тоді для лівої частини знайдемо

$$\mathbf{H} \leq \frac{mc}{e\hbar} 10^{-17} \approx 10^3 E \approx 10^5 \text{ А/м}.$$

Отже, поля, більші від  $10^3 E$ , вважатимуться сильними, а поля, менші від  $10^3 E$ , — слабкими.

Розщеплення енергетичних рівнів електрона в полі ядра в магнітному полі називають *ефектом Папена—Бака*, а розщеплення в слабкому полі — *ефектом Зеемана*.

**Ефект Зеемана.** Нехай  $\mathbf{H} < 10^3 E$ . Тоді в рівнянні (74.1)  $\hat{H}_0 + \Delta\hat{H}_{\text{рел}}$  буде гамільтоніаном нульового наближення, а  $-\frac{e}{2mc}(\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}})\mathbf{H}$  — збуренням. Оскільки хвильові функції нульового наближення є сферичними спінорами, тобто власними функціями  $\hat{\mathbf{J}}$ , перетворимо вираз для збурення. Запишемо його у формі

$$\frac{e}{2mc}(\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}) = \hat{G}\hat{\mathbf{J}},$$

де  $\hat{\mathbf{J}}$  — повний момент, а  $\hat{G}$  — певний оператор. Помножимо праву й ліву частини рівнянь праворуч на  $\hat{\mathbf{J}}$ . Тоді\*

$$\hat{G} = \frac{e}{2mc} \left( 1 + \frac{\hat{\mathbf{J}}\hat{\mathbf{S}}}{\hat{\mathbf{J}}^2} \right) = \frac{e}{2mc} \left( 1 + \frac{\mathbf{J}^2 + \mathbf{S}^2 - \mathbf{L}^2}{2\mathbf{J}^2} \right).$$

\* Справді,  $\mathbf{J}^2 = \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2\mathbf{LS} = \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2\mathbf{JS} - 2\mathbf{S}^2$ .

Збурення

$$\hat{H}_1 = -\hat{G}(\hat{J}\mathbf{H}) = -\hat{G}\hat{J}_z\mathbf{H}.$$

Власними функціями гамільтоніана нульового наближення є  $Y_{jm_j}(\theta, \varphi)\chi(r)$ , де  $Y_{jm_j}(\theta, \varphi)$  — сферичний спінор, а  $\chi(r)$  — радіальна функція. Незважаючи на виродження  $E_{n_j}$  по  $m_j$ , у теорії збурень у цьому разі не потрібно брати лінійних комбінацій  $Y_{jm_j}(\theta, \varphi)$ , бо ці функції діагоналізують гамільтоніан збурення. Справді, як це випливає з виду оператора  $\hat{G}$ , що виражається через квадрати  $J^2$ ,  $L^2$  і  $S^2$ , спінори  $Y_{jm_j}(\theta, \varphi)$  є власними функціями  $\hat{G}J_z$ . Тому поправки до енергії виражатимуться діагональними матричними елементами  $\langle Y_{jm_j}(\theta, \varphi) | \hat{H}_1 | Y_{jm_j}(\theta, \varphi) \rangle$ , а отже, власними значеннями оператора  $-\hat{G}J_z\mathbf{H}$ :

$$E_1 = \langle j, l, s, m_j | \hat{H}_1 | j, l, s, m_j \rangle = -\frac{e\hbar}{2mc} g m_j \mathbf{H},$$

де  $\frac{eg}{2mc}$  — власне значення оператора  $\hat{G}$ , а  $g$  — множник Ланде,

$$g = \left[ 1 - \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \right].$$

Відбулося розщеплення рівнів тонкої структури по  $m_j$ . Тепер енергія електрона в полі ядра й у постійному слабкому зовнішньому магнітному полі  $\mathbf{H}$  буде

$$E_{n_j m_j} = E_{n_j}^0 - \frac{e\hbar}{2mc} g m_j \mathbf{H}.$$

Якщо врахувати надтонке розщеплення, то зніметься виродження й по  $l$ .

Розщеплення рівнів по квантовому числу  $m_j$  називають *аномальним ефектом Зеемана*. Якщо спін дорівнює нулю ( $s = 0$ ,  $j = 1$ ,  $g = 1$ ,  $m_j = = m_l$ ), то

$$\Delta E = -\frac{e\hbar}{2mc} m_l \mathbf{H}.$$

Таке розщеплення ( $s = 0$ ) називають *нормальним ефектом Зеемана*; він спостерігається в деяких складних атомах.

**Ефект Пашена—Бака.** В сильному магнітному полі релятивістськими ефектами, зокрема спін-орбітальною взаємодією, можна нехтувати. Тоді гамільтоніаном нульового наближення є  $\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{Ze^2}{r}$ , а збуренням  $\hat{H}_1 = -\frac{1}{2}\mathbf{H}(\hat{\mu}_L + 2\hat{\mu}_s)$ . У цьому разі зберігаються окремо і орбітальний, і спіновий моменти.

Власними функціями нульового наближення є добуток сферичної функції на спінорі  $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)\langle\sigma|S_z\rangle$ . Поправки до енергії в першому наближенні становитимуть

$$E_1 = \langle l, m_l, m_s | \hat{H}_1 | l, m_l, m_s \rangle = -\frac{e\hbar}{2mc}(m_l + 2m_s)H.$$

Енергія електрона з точністю до першого наближення

$$\begin{aligned} E_{n_l m_l m_s} &= E_n + \langle l, m_l, m_s | \hat{H}_1 | l, m_l, m_s \rangle = \\ &= -\frac{Z}{n^2} - \frac{e\hbar}{2mc}(m_l + 2m_s)H. \end{aligned}$$

Оскільки поправки  $E_1$  пропорційні сумі  $m_l + 2m_s$ , виродження по  $m_l$  і  $m_s$  знімається не повністю, а лише по сумі  $m_l + 2m_s$ . Два стани з різними значеннями  $m_l$  і  $m_s$  можуть мати однакову суму  $m_l + 2m_s$ . Справді,

$$m_l + 2m_s = \begin{cases} m_s = \frac{1}{2}, & m_l + 2m_s = m_l + 1; \\ m_s = -\frac{1}{2}, & m'_l = m_l + 2, m'_l + 2m_s = m_l + 1 \end{cases}$$

при заданому  $l$ .

Ефект Пашена—Бака спостерігається для певних рівнів атомів Li, Na, O в сильних полях порядку  $1 \cdot 10^6$  А/м. При точніших розрахунках треба враховувати також спін-орбітальну взаємодію.

## ЕЛЕМЕНТИ ТЕОРІЇ РОЗСІЯННЯ

Серед задач і методів квантової механіки проблеми розсіяння посідають чільне місце. Саме під час експериментів на розсіяння відповідних потоків частинок на досліджуваних об'єктах дізнаємося про властивості останніх. Характерною особливістю задач розсіяння є вибір області спостереження.

Підготовлюваний до експерименту потік частинок вважають потоком вільних частинок (частинок, що не взаємодіють). Розсіянний потік вивчають на великих відстанях від центра розсіяння, коли знову-таки розсіяні частинки можна вважати вільними. Відповідно до цього серед формальних розв'язків рівнянь шукають асимптотичні розв'язки.

Розсіяння може бути пружним і непружним. При пружному розсіянні абсолютні значення імпульсу й енергії частинки не змінюються; змінюється лише напрям поширення. При непружному розсіянні змінюються й напрям поширення, й абсолютні значення імпульсу та енергії частинки, що налітає.

У цій главі розглядаються елементи теорії пружного розсіяння.

Із формального погляду задачі теорії розсіяння належать до задач неперервного спектра власних значень.

## ПЕРЕРІЗ РОЗСІЯННЯ ЧАСТИНОК

В експериментах спостерігають розсіяння пучка частинок, що налітає, на певних центрах розсіяння, які вважають нерухомими. Систему координат, яка відповідає такому описові, називають *лабораторною*. В теорії її характеризують шістьма змінними: трьома координатами мішені й трьома координатами відносного руху. Ця система координат незручна для розрахунків.

Теоретичні розрахунки виконуються в системі центра мас. Якщо в лабораторній системі координат частинка, що налітає, має енергію  $E_0$ , то в системі центра мас  $E_0 = E + E'$ , де  $E$  — енергія частинок у системі центра мас,  $E'$  — енергія центра мас. Як бачимо, енергія частинки, що налітає, в різних системах неоднакова, тому різним буде також її розсіяння.

У системі центра мас сам центр мас і далі рухається як вільна частинка. Спостерігається розсіяння частинки зі зведеною масою відносно центра мас. Це істотно спрощує задачу. Тому теоретичний розрахунок ведеться в системі центра мас, а обробка результатів — в лабораторній системі. Є формули, що дають змогу переводити характеристики розсіяння, добуті в лабораторній системі координат, в їх значення в системі центра мас, і навпаки.

Розглянемо тепер величини, які характеризують розсіяння.

Нехай маємо певний монохроматичний пучок частинок, кожна з яких рухається зі швидкістю  $v$  у напрямі осі  $z$ . Вважаємо, що частинки в пучку між собою не взаємодіють. Мішень створює певне потенціальне поле. Під дією сил цього поля й змінюються траєкторії частинок, що налітають, відбувається розсіяння. Припустимо, що кожне розсіяння — одноразове. Це означає, що щільність частинок мішені невелика. Процес характеризується числом частинок, розсіяних в одиниці тілесного кута в напрямі  $(\theta, \varphi)$  (рис. 34). Нехай на  $n$  центрів розсіяння налітає потік  $N$  частинок. Розмірність потоку  $L^{-2}$ . Треба знайти число частинок  $dN(\theta, \varphi)$ , що за одиницю часу розсіюються в напрямі, який задається кутами  $(\theta, \varphi)$  в елементі тілесного кута  $d\Omega$ :

$$dN(\theta, \varphi) = nN\sigma(\theta, \varphi)d\Omega. \quad (75.1)$$

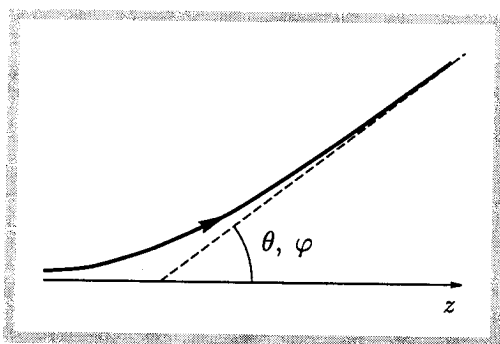


Рис. 34

Множник пропорційності  $\sigma(\theta, \varphi)$  повинен мати розмірність площі. Величину  $\sigma(\theta, \varphi)$  називають ефективним диференціальним перерізом розсіяння потоку частинок, що налітає. Диференціальний переріз розсіяння залежить від кутів  $(\theta, \varphi)$ , які задають напрям розсіяння. Інтегруючи по всіх можливих напрямках розсіяння, знайдемо величину

$$\sigma = \int \sigma(\theta, \varphi) d\Omega, \quad (75.2)$$

яку називають повним ефективним перерізом розсіяння. Величина  $\sigma$  характеризує повну ймовірність розсіяння потоку частинок за одиницю часу одним центром розсіяння.

Введені поняття мають ясний зміст лише в лабораторній системі координат. У системі центра мас розглядається розсіяння частинок зі зведеною масою. Є формули, за якими переводять диференціальний переріз розсіяння з лабораторної системи координат у систему центра мас, і навпаки. Використавши прості кінематичні міркування, можна показати, що зв'язок між диференціальним перерізом  $\sigma(\theta, \varphi)$  у лабораторній системі координат і диференціальним перерізом  $\sigma_0(\theta_0, \varphi_0)$  у системі центра мас задається формулою

$$\sigma(\theta, \varphi) = \frac{(1 + \gamma^2 + 2\gamma \cos \theta_0)^{3/2}}{|1 + \gamma \cos \theta_0|} \sigma_0(\theta_0, \varphi_0). \quad (75.3)$$

Тут  $\gamma = m/M$  — відношення мас частинок, що падають, та розсіяних. Якщо  $\gamma \ll 1$ , то система центра мас практично збігається з лабораторною системою координат і диференціальні перерізи  $\sigma(\theta, \varphi)$  та  $\sigma_0(\theta_0, \varphi_0)$  будуть однаковими.



## ХВИЛЬОВА ФУНКЦІЯ РОЗСІЯНИХ ЧАСТИНОК

Вважатимемо, що імпульс частинок, що налітають, відомий. Частинки летять у напрямі осі  $z$ . Хвильова функція розсіяння частинок є суперпозицією падаючої та розсіяної хвиль. Хвильову функцію частинки, що налітає, на великій відстані від центра розсіяння можна записати як плоску хвилю

$$\psi(\mathbf{r}) = Ae^{ikz},$$

де  $A$  — амплітуда хвилі, а  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$  — імпульс частинок, що налітають. Густина потоку частинок, що налітають,

$$j = \frac{\hbar k}{m}|A|^2. \quad (76.1)$$

Хвильову функцію розсіяння візьмемо у формі

$$\Psi_{\text{роз}}(\mathbf{r}) = Af(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r}. \quad (76.2)$$

Наведемо міркування на користь вибору саме такої форми функції розсіяння. Легко показати, що  $\frac{e^{ikr}}{r}$  — це асимптотична на нескінченності від центра розсіяння форма сферичної хвилі де Бройля. Справді, розглянемо стаціонарне рівняння Шредінгера. У сферичній системі координат воно має такий вигляд:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) + \frac{L^2(\theta, \varphi)}{2mr^2} + V(r) \right] \Psi(r, \theta, \varphi) = E\Psi(r, \theta, \varphi).$$

Хвильову функцію залишемо як добуток радіальної та кутової частин:

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

Нехай

$$\psi(r) = \varphi(r)/r.$$

Тоді рівняння для функції  $\varphi(r)$  матиме вигляд

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi(r)}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \varphi(r) + V(r) = E\varphi(r). \quad (76.3)$$

Звідси видно, що на великій відстані ( $r \rightarrow \infty$ ), де потенціальне поле  $V(r)$  зникає, рівняння (76.3) переходить у диференціальне рівняння

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi(r)}{dr^2} = E\varphi(r).$$

Розв'язки такого рівняння відомі:

$$\varphi(r) = c_1 e^{ikr} + c_2 e^{-ikr}, \quad (76.4)$$

де  $k = (2mE/\hbar^2)^{1/2}$  — абсолютне значення коренів характеристичного рівняння. В (76.4), поклавши  $c_2 = 0$ , візьмемо тільки перший доданок. Він описує поширення хвилі в напрямі радіуса-вектора, тобто від центра розсіяння. Отже, зображення хвильової функції розсіяння виразом (76.2) зручне тим, що множник  $f(\theta, \varphi)$  характеризує виключно процес розсіяння, який залежить від властивостей потенціалу розсіяння. Величину  $f(\theta, \varphi)$  називають амплітудою розсіяння. Вона характеризує кутовий розподіл розсіяного потоку частинок, що налітали на центр.

Підсумовуючи, зазначимо, що асимптотичний при  $r \rightarrow \infty$  вираз хвильової функції розсіяної частинки має форму

$$\Psi_k(r) = A \left( e^{ikz} + f(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r} \right), \quad (76.5)$$

де перший доданок описує хвилю, що не зазнала розсіяння, а другий — хвилю розсіяну. Функція (76.5) називається *стаціонарною хвилею розсіяння*.

Визначимо потік  $j_r(\theta, \varphi)$  розсіяних частинок. При цьому не зважатимемо на кореляцію між падаючою та розсіяною хвилями. За означенням, густина потоку розсіяних частинок у напрямі  $(\theta, \varphi)$

$$j_r(\theta, \varphi) = \frac{1}{2m} (\Psi^* \hat{p}_r \Psi - \Psi \hat{p}_r \Psi^*). \quad (76.6)$$

Підставивши сюди вираз для оператора радіального імпульсу

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

і хвильову функцію (76.2), дістанемо

$$j_r(\theta, \varphi) = \frac{\hbar k}{m} |A|^2 \frac{|f(\theta, \varphi)|^2}{r^2}. \quad (76.7)$$

Виводячи цей вираз, ми знехтували малими в асимптотиці  $r \rightarrow \infty$  доданками. Величина  $j_r(\theta, \varphi)$  має зміст густини потоку розсіяних у напрямі  $(\theta, \varphi)$  частинок. Потік частинок, що за одиницю часу проходить крізь площинку  $dS = r^2 d\Omega$ , розташовану на відстані  $r$  від центра розсіяння, визначимо за формулою

$$dN(\theta, \varphi) = j_r(\theta, \varphi) dS = \frac{\hbar k}{m} |A|^2 |f(\theta, \varphi)|^2 d\Omega. \quad (76.8)$$

А взявши відношення величини (76.8) до числа частинок, що налітають [див. формулу (76.1)], знайдемо

$$\frac{dN(\theta, \varphi)}{N} = |f(\theta, \varphi)|^2 d\Omega = \sigma(\theta, \varphi) d\Omega.$$

Звідси випливає, що

$$\sigma(\theta, \varphi) = |f(\theta, \varphi)|^2, \quad (76.9)$$

тобто ефективний диференціальний переріз розсіяння дорівнює квадрату модуля амплітуди розсіяння.

Отже, встановлено зв'язок ефективного диференціального перерізу розсіяння  $\sigma(\theta, \varphi)$  з амплітудою розсіяння  $f(\theta, \varphi)$ .

77

## РІВНЯННЯ ДЛЯ АМПЛІТУДИ РОЗСІЯННЯ

Основним результатом попереднього параграфа є встановлення факту, що диференціальний переріз розсіяння виражається через амплітуду розсіяння. Отже, основна задача квантової теорії розсіяння полягає у визначенні амплітуди розсіяння  $f(\theta, \varphi)$ , а для цього треба знайти асимптотичне значення власної функції рівняння Шредінгера. Відтак, спочатку визначимо власні функції.

Подамо типову постановку задач теорії розсіяння в квантовій механіці. Розглядається відносний рух частинки в системі центра мас. Нехай  $V(\mathbf{r})$  — енергетичний потенціал розсіяння частинок,  $\mu$  — зведена маса частинки, а  $E$  — енергія, що є наперед заданою. Вихідне рівняння Шредінгера

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V(\mathbf{r}) \right) \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$$

перепишемо в такій формі:

$$(\Delta + k^2)\Psi_k(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r})\Psi_k(\mathbf{r}). \quad (77.1)$$

Тут  $k^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2} E$  і використано позначення  $U(\mathbf{r}) = \frac{2\mu}{\hbar^2} V(\mathbf{r})$  і  $\Psi(\mathbf{r}) \equiv \Psi_k(\mathbf{r})$ . Саме тому, що енергія частинки у відносному русі є наперед заданою,  $E = \hbar^2 k^2 / 2\mu$ , треба шукати лише хвильову функцію  $\Psi_k(\mathbf{r})$ . Цим і відрізняються задачі теорії розсіяння від раніше розглянутих нами задач на власні функції й на власні значення для дискретних спектрів.

Приступаючи до розв'язання рівняння (77.1), слід пам'ятати, що наша мета — знайти  $\Psi_k(\mathbf{r})$  у вигляді виразу (76.5), в якому перший доданок  $e^{ikz}$  означає хвильову функцію вільної нерозсіяної частинки. Отже, визначення амплітуди розсіяння пов'язане з урахуванням саме правої частини рівняння (77.1). У зв'язку з цим зручніше замість диференціального рівняння (77.1) розглядати інтегральне, яке йому відповідає. Диференціальне рівняння (77.1) можна звести до інтегрального за допомогою функції Гріна. За означенням, функцію Гріна дістають з рівняння

$$(\Delta + k^2)G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (77.2)$$

Розв'язки цього диференціального рівняння з однорідними граничними умовами на межах області визначення відомі:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv G_k(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} e^{ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (77.3)$$

Розв'язки однорідного диференціального рівняння (77.1) (коли права частина дорівнює нулю) також відомі: це плоскі хвилі. Тепер можна ввести інтегральне рівняння. Помножимо обидві частини рівняння (77.2) на  $U(\mathbf{r}')\Psi(\mathbf{r}')$ , проінтегруємо по  $\mathbf{r}'$  і скористаємося властивостями  $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  функції. В результаті дістанемо

$$(\Delta + k^2) \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')U(\mathbf{r}')\Psi_k(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' = U(\mathbf{r})\Psi_k(\mathbf{r}).$$

Порівнявши цей вираз із (77.1), побачимо, що з точністю до розв'язку однорідного рівняння функція  $\int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')U(\mathbf{r}')\Psi_k(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'$  збігається з  $\Psi_k(\mathbf{r})$ . Остаточоно запишемо

$$\Psi_k(\mathbf{r}) = \Psi_k^0(\mathbf{r}) + \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')U(\mathbf{r}')\Psi_k(\mathbf{r}')d\mathbf{r}', \quad (77.4)$$

де  $\Psi_k^0(\mathbf{r})$  — розв'язок однорідного рівняння

$$(\Delta + k^2)\Psi_k^0 = 0.$$

Отже, маємо інтегральне рівняння. Воно тотожне диференціальному рівнянню (77.1). Після підстановки в (77.4) функції Гріна (77.3) в явному вигляді, а для незбуреної хвильової функції  $\Psi_k^0(\mathbf{r})$  — плоскої хвилі з одиничною амплітудою й напрямом поширення вздовж осі  $z$  інтегральне рівняння набере вигляду

$$\Psi_k(\mathbf{r}) = e^{ikz} - \frac{1}{4\pi} \int \frac{e^{ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} U(\mathbf{r}')\Psi_k(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'. \quad (77.5)$$

Дістали інтегральне рівняння для стаціонарної хвилі розсіяння. Перейдемо тепер до асимптотики  $r \rightarrow \infty$ . Річ у тім, що в теорії розсіяння розсіяні частинки спостерігають зазвичай на великих відстанях від центра розсіяння, де вже впливом потенціалу  $U(\mathbf{r})$  можна знехтувати. Припустимо, що потенціал розсіяння має скінченний радіус дії, отже, інтегрування по  $\mathbf{r}'$  у (77.5) відбувається в обмеженому просторі навколо центра розсіяння. В результаті можемо скористатися такими наближеними співвідношеннями:

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \simeq \frac{1}{r},$$

$$|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \simeq r - \frac{(\mathbf{r}\mathbf{r}')}{r} = r - (\mathbf{n}\mathbf{r}'),$$

де  $\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$  — одиничний вектор, напрямлений уздовж вектора спостереження  $\mathbf{r}$ . Введемо ці співвідношення у формулу (77.5). Тоді

$$\Psi_k(\mathbf{r}) = e^{ikz} - \frac{1}{4\pi} \frac{1}{r} e^{ikr} \int e^{ik(\mathbf{n}\mathbf{r}')} U(\mathbf{r}') \Psi_k(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'.$$

Порівнявши тепер цей вираз з формулою (76.5), знаходимо таке означення для амплітуди розсіяння:

$$f(\theta, \varphi) = -\frac{1}{4\pi} \int e^{-ik(\mathbf{n}\mathbf{r}')} U(\mathbf{r}') \Psi_k(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (77.6)$$

Співвідношення (77.6) є не остаточним виразом для амплітуди розсіяння, а інтегральним рівнянням, оскільки під інтегралом стоїть невідома хвильова функція  $\Psi_k(\mathbf{r}')$ . Розв'язати це інтегральне рівняння так само складно, як і (77.5). Проте є наближені методи розв'язання цих інтегральних рівнянь. Один із таких методів розглянемо в наступному параграфі.

## 78

## БОРНОВЕ НАБЛИЖЕННЯ

Для визначення амплітуди розсіяння використаємо метод послідовних наближень. Якщо частинки рухаються дуже швидко, то вони можуть не розсіятися на силовому центрі або розсіяння буде незначним.

Інакше кажучи, розглянемо випадок, коли в стаціонарній хвилі розсіювання (76.5) переважає перший доданок — плоска падаюча хвиля

$$1 \gg \left| f(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r} \right|. \quad (78.1)$$

За таких умов у інтегральному рівнянні (77.6) хвильову функцію  $\Psi(\mathbf{r}')$ , яка стоїть під інтегралом, замінимо падаючою плоскою хвилею. Тоді для амплітуди розсіювання дістанемо таку формулу:

$$f(\theta, \varphi) = -\frac{1}{4\pi} \int e^{-iknr' + ikz'} U(\mathbf{r}') dr'. \quad (78.2)$$

Перетворимо вираз у показнику експоненти. Введемо одиничний вектор  $\mathbf{n}_0$ , спрямований уздовж осі  $Oz$ , який задає напрям поширення падаючої хвилі. Отже,  $(kz' - knr') = k(\mathbf{n}_0 - \mathbf{n})\mathbf{r}'$ . Введемо тепер вектор  $\mathbf{K} = k(\mathbf{n}_0 - \mathbf{n})$ , який описує зміну хвильового вектора частинки під час розсіювання. При цьому вектор  $\mathbf{P} = \hbar\mathbf{K}$  має зміст імпульсу передачі. Тепер амплітуду розсіювання можна записати так:

$$f(\theta, \varphi) = -\frac{1}{4\pi} \int e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') dr'. \quad (78.3)$$

Цей вираз для амплітуди розсіювання називають *борновим наближенням*.

Якщо поле розсіювання  $U(\mathbf{r}')$  сферично-симетричне, тобто справедлива рівність

$$U(\mathbf{r}') \equiv U(r'),$$

то амплітуда розсіювання залежить лише від модуля вектора  $\mathbf{K}$ . В цьому разі вираз (78.3) можна проінтегрувати по кутах; тоді дістанемо

$$f(\theta) = -\int_0^\infty \frac{\sin Kr'}{Kr'} U(r') dr'. \quad (78.4)$$

З цієї формули можна зробити висновок, що амплітуда розсіювання не залежить від азимутального кута  $\varphi$ . Справді, модуль вектора передачі

$$K = 2k \sin \frac{\theta}{2}. \quad (78.5)$$

Ця формула однозначно пов'язує між собою кут розсіювання частинки зі значеннями початкового імпульсу частинки й імпульсу передачі.

Розглянемо тепер приклад застосування борнового наближення для амплітуди розсіювання. Нехай у процесі розсіювання беруть участь заряджені частинки. Потенціал взаємодії між частинкою, що налітає, та силовим

центром розсіяння виберемо у вигляді екранованої кулонівської взаємодії

$$V(r) = \frac{e^2 Z_1 Z_2}{r} e^{-\kappa r}. \quad (78.6)$$

Тут  $\kappa = 1/r_D$ , де  $r_D$  — радіус Дебая, або радіус екранування;  $eZ_1$  та  $eZ_2$  — заряди відповідно частинки й силового центра. Підставивши вираз (78.6) у формулу (78.4), після нескладного інтегрування дістанемо

$$f(\theta) = -\frac{\mu e^2 Z_1 Z_2}{\hbar^2} \frac{1}{\kappa^2 + K^2}. \quad (78.7)$$

Підставимо сюди значення для  $K$  із формули (78.5). Тоді остаточно диференціальний переріз розсіяння згідно з рівнянням (76.9) можна записати так:

$$\sigma(\theta) = \frac{\mu^2 e^4 Z_1^2 Z_2^2}{\hbar^4} \frac{1}{(\kappa^2 + 4k^2 \sin^2 \theta/2)^2}. \quad (78.8)$$

Цю формулу застосовують на практиці для визначення кінетичних властивостей металів і напівпровідників.

Якщо кулонівська взаємодія не екранується ( $\kappa = 0$ , або  $r_D \rightarrow \infty$ ), то вираз (78.8) переходить у відому формулу Резерфорда для диференціального перерізу розсіяння заряду  $eZ_1$  у кулонівському полі заряду  $eZ_2$ :

$$\sigma_R(\theta) = \frac{\mu^2 e^4 Z_1^2 Z_2^2}{\hbar^4} \frac{1}{(4k^2 \sin^2 \theta/2)^2}.$$

Завершимо розгляд борнового наближення докладним аналізом його застосовності. Цей аналіз почнемо з нерівності (78.1). Підставивши сюди вираз (78.3), дістанемо

$$\frac{1}{4\pi} \left| \int \frac{U(r')}{r} dr' \right| \ll 1.$$

Якщо потенціал розсіяння має скінченний радіус дії  $a$ , то останню нерівність можна записати так:

$$\frac{\tilde{V}}{\hbar^2} \ll 1. \quad (78.9)$$

$$\frac{\tilde{V}}{2\mu a^2}$$

Тут

$$\tilde{V} = \frac{1}{4\pi a^2} \left| \int \frac{1}{r} V(r') dr' \right|$$

— середня потенціальна енергія частинки в полі центра розсіяння. Величина  $\frac{\hbar^2}{2\mu a^2}$  має зміст мінімальної кінетичної енергії частинки. Справді, щоб частинка розсіялася, необхідно, щоб вона наблизилася до центра на відстань  $r \leq a$ . За співвідношенням невизначеності Гайзенберга, неточність у визначенні імпульсу  $\Delta p \geq \hbar/a$ . Отже, якщо  $a$  — радіус дії потенціалу, то щоб відбулося розсіяння, яке можна було б зафіксувати, необхідно, аби кінетична енергія частинки була не меншою від

$$\Delta E \geq \frac{(\Delta p)^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2ma^2}.$$

Повернувшись до нерівності (78.9), бачимо, що *борнове наближення застосовне, коли кінетична енергія частинки, яка налітає, значно більша від середньої енергії взаємодії частинки із силовим центром.*

## 79

## МЕТОД ПАРЦІАЛЬНИХ ХВИЛЬ

Одним із найефективніших методів теорії розсіяння є метод парціальних хвиль. Його застосовують у разі розсіяння на сферично-симетричних потенціалах, коли момент кількості руху у відносному русі є інтегралом руху. Стани, що відповідають різним власним значенням кутового моменту, беруть у розсіянні незалежну участь.

Встановимо співвідношення між фазами окремих розсіяних хвиль та ефективним перерізом. Ці дослідження називають *фазовим аналізом перерізу розсіяння.*

Оскільки розглядається сферично-симетричний потенціал, то зручно перейти до сферичної системи координат. Хвильову функцію розсіяної частинки розкладемо за власними функціями оператора моменту кількості руху:

$$\Psi_k(r, \theta, \varphi) = \sum A_l R_l(r) P_l(\cos \theta), \quad (79.1)$$

де  $A_l$  — парціальна амплітуда;  $R_l(r)$  — радіальна функція  $P_l(\cos \theta)$  — поліном Лежандра. Підставивши цей розклад у рівняння Шредінгера (77.1), матимемо

$$\sum_l \left( \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r) + k^2 \right) A_l R_l(r) P_l(\cos \theta) = 0.$$



Помножимо рівняння на  $P_l(\cos \theta)$  ліворуч і проінтегруємо по  $\theta$ . У результаті дістанемо рівняння для окремих радіальних функцій

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r) + k^2 \right\} R_l(r) = 0. \quad (79.2)$$

Нас цікавлять асимптотичні розв'язки цього рівняння за великих  $r$ , які до того ж мають бути скінченними й при  $r = 0$ .

Розглянемо спочатку випадок  $U(r) = 0$  (вільна частинка). Рівняння (79.2) для  $l = 0$  зводиться до вигляду

$$\left( \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + k^2 \right) R_0(r) = 0. \quad (79.3)$$

Після підстановки  $R_0 = \frac{\chi_0}{r}$  дістанемо рівняння

$$\left( \frac{d^2}{dr^2} + k^2 \right) \chi_0 = 0,$$

розв'язок якого

$$\chi_0 = C_1 e^{ikr} + C_2 e^{-ikr}.$$

При  $r \rightarrow 0$  функція  $R_0 = \frac{\chi_0}{r}$  має прямувати до сталого значення, отже,

$$R_0 = C \frac{\sin kr}{kr}.$$

Сталу  $C$  знаходять з умови нормування. В результаті при  $U(r) = 0$  радіальна функція  $R_0$  матиме вигляд

$$R_0 = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin kr}{kr} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{2ir} (e^{ikr} - e^{-ikr}). \quad (79.4)$$

Вона складається з двох частин. Перший доданок описує поширення хвилі від центра, а другий — до центра розсіяння.

Для  $l \neq 0$  виконаємо наближені розрахунки. Здійснимо підстановку

$$R_l = \frac{r^{l+1} \chi_l}{r}.$$

Для  $r^{l+1} \chi_l$  матимемо рівняння

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + k^2 \right\} r^{l+1} \chi_l = 0,$$

або

$$\chi_l'' + \frac{2(l+1)}{r} \chi_l' + k^2 \chi_l = 0.$$

Візьмемо ще раз похідну

$$\chi_l''' + \frac{2(l+1)}{r} \chi_l'' + \left( k^2 - \frac{2(l+1)}{r^2} \right) \chi_l' = 0$$

і підставимо  $\chi_l' = r \chi_{l+1}$ . Звівши подібні, дістанемо

$$\chi_{l+1}'' + \frac{2[(l+1)+1]}{r} \chi_{l+1}' + k^2 \chi_{l+1} = 0.$$

Видно, що для  $\chi_l$  і  $\chi_{l+1}$  рівняння повністю збігаються. Отже, згідно з підстановкою

$$\chi_2 = C_2 \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \chi_1;$$

.....

$$\chi_l = C_l \left( \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right)^{l-1} \chi_1.$$

Для  $R_l$  матимемо

$$R_l = C_l r^l \left( \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right)^{l-1} \chi_1.$$

В асимптотичному випадку  $r \rightarrow \infty$ , розкривши оператор  $\left( \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right)^{l-1}$ ,

знехтуємо доданками, що утворюються від похідних по  $\frac{1}{r}$ . Отже, можна записати

$$R_l \underset{r \rightarrow \infty}{=} C_l r \frac{d^{l-1}}{dr^{l-1}} \chi_1.$$

Для  $\chi_1$  слід брати такий вираз, щоб  $R_l$  була скінченною при  $r = 0$  і щоб був зв'язок з  $R_0$ . Покладемо

$$\chi_1 = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \frac{\sin kr}{r}.$$

У результаті

$$R_l \underset{r \rightarrow \infty}{=} C_l \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{d^l}{dr^l} \frac{\sin kr}{r}.$$

Похідна по  $r$  стосуватиметься тільки  $\sin kr$ , бо ми обмежимося лише степенями  $\frac{1}{r}$ , нехтуючи членами з  $\frac{1}{r^2}$ ,  $\frac{1}{r^3}$  і т. д. Легко побачити, що

$$\frac{d^l}{dr^l} \sin kr = (-1)^l k^l \sin \left( kr - \frac{\pi l}{2} \right).$$

Для  $C_l$  візьмемо значення  $C_l = (-1)^l \frac{1}{k^{l+1}}$ . Остаточно\* матимемо

$$R_l = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin(kr - \pi l/2)}{kr}. \quad (79.5)$$

Ми розглянули асимптотичні розв'язки для радіальної функції у випадку  $U(r) = 0$ .

У рівняння (79.2) включаємо  $U(r) \neq 0$ . Проте й тепер за розсіяною частинкою ведеться спостереження на таких великих відстанях, які лежать за межами радіуса дії  $U(r)$ . Там розсіяна частинка знову як вільна. Її поведінку опишемо радіальною функцією, що за формою близька до (79.5), але з певним зміщенням по фазі, яке позначимо через  $\delta_l$ . Отже, остаточно

$$R_l = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin\left(kr - \frac{\pi l}{2} + \delta_l\right)}{kr}. \quad (79.6)$$

Тут  $\delta_l$  — величина, яка має зміст зсуву фази.

У виразі (79.1) для хвильової функції  $\Psi_k$  ми знайшли радіальну частину. Тепер

$$\Psi_k(r, \theta, \varphi) = \sum_l A_l \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin\left(kr - \frac{\pi l}{2} + \delta_l\right)}{kr} P_l(\cos \theta). \quad (79.7)$$

Залишаються невідомими парціальні амплітуди  $A_l$  і зсув фаз  $\delta_l$ . Отанні безпосередньо пов'язані з впливом потенціального поля  $U(r)$ .

Нагадаємо, що метою дослідження є визначення амплітуди розсіяння  $f(\theta)$ . Для цього треба порівняти асимптотичний вираз (79.7) для  $\Psi_k(r, \theta, \varphi)$  з асимптотичною формою

$$\Psi_k(r) = e^{ikz} + \frac{e^{ikr}}{r} f(\theta). \quad (79.8)$$

Для цього запишемо доданок  $e^{ikz}$  у сферичній системі координат:

$$e^{ikz} = \sum_l i^l \frac{\sin(kr - \pi l/2)}{kr} (2l + 1) P_l(\cos \theta).$$

\* Зауважимо, що рівняння

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} f_1 \right) + \left[ k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] f_1 = 0$$

визначає функцію Бесселя  $f_l(r) = \sqrt{\frac{\pi}{2kr}} J_{l+\frac{1}{2}}(kr) = J_l(kr)$ .

Підставимо його у (79.8). Після цього прирівняємо обидва вирази для  $\Psi_k(r, \theta, \varphi)$ , а саме (79.7) і (79.8):

$$\begin{aligned} \sum_l i^l \frac{e^{i(kr-\pi l/2)} - e^{-i(kr-\pi l/2)}}{2ikr} (2l+1) P_l(\cos \theta) + \frac{e^{ikr}}{r} f(\theta) = \\ = \sum_l A_l \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{e^{i(kr-\pi l/2+\delta_l)} - e^{-i(kr-\pi l/2+\delta_l)}}{2ikr} P_l(\cos \theta). \end{aligned}$$

Щоб рівність стала тотожністю, прирівняємо коефіцієнти при  $e^{-ikr}$  і  $e^{+ikr}$ . Дістанемо два рівняння. З першого знаходимо

$$A_l \sqrt{\frac{2}{\pi}} e^{-i\delta_l} = i^l (2l+1), \quad A_l = i^l (2l+1) \sqrt{\frac{\pi}{2}} e^{i\delta_l}, \quad (79.9)$$

а з другого — вираз амплітуди розсіяння

$$\begin{aligned} f(\theta) &= \sum_l P_l(\cos \theta) \frac{1}{2ik} (2l+1) (e^{2i\delta_l} - 1) = \\ &= \frac{i}{2k} \sum_l P_l(\cos \theta) (1 - S_l) (2l+1), \end{aligned} \quad (79.10)$$

де  $S_l = e^{2i\delta_l}$ .

Отже, весь ефект розсіяння пов'язаний зі зсувом фаз  $\delta_l$ . З означення величини  $S_l$  видно, що зсув фаз  $\delta_l$  визначений неоднозначно. У зв'язку з цим вибирають області зміни фази:  $(0, \pi)$  або  $(-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$ . Для диференціального перерізу матимемо

$$\begin{aligned} \sigma(\theta) &= |f(\theta)|^2 = \\ &= \frac{1}{4k^2} \sum_{l,l'} (2l+1)(2l'+1) P_l(\cos \theta) P_{l'}(\cos \theta) (e^{i2\delta_l} - 1)(e^{-i2\delta_{l'}} - 1). \end{aligned}$$

Для повного перерізу розсіяння  $\sigma = \int \sigma(\theta) d\Omega$ ; взявши до уваги умови ортогональності поліномів Лежандра, дістаємо

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_l (2l+1) \sin^2 \delta_l. \quad (79.11)$$

Повний переріз розсіяння можна записати у вигляді суми парціальних перерізів розсіянь

$$\sigma = \sum_l \sigma_l, \quad \sigma_l = \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \sin^2 \delta_l. \quad (79.12)$$

Множник  $(2l+1)$  можна розглядати як вплив виродження.

**Оптична теорема.** Уявна частина амплітуди розсіяння дає змогу визначити повний ефективний переріз розсіяння. Справді,

$$\begin{aligned} f(0) &= \frac{i}{2k} \sum_l (2l+1)(1-S_l) = -\frac{i}{2k} \sum_l (2l+1)e^{i\delta_l}(e^{i\delta_l} - e^{-i\delta_l}) = \\ &= -\frac{1}{k} \sum_l (2l+1)e^{i\delta_l} \sin \delta_l; \\ \text{Im } f(0) &= -\frac{1}{k} \sum_l (2l+1) \sin^2 \delta_l. \end{aligned} \quad (79.13)$$

Порівнявши з (79.11), визначаємо зміст оптичної теореми:

$$\sigma = \frac{4\pi}{k} \text{Im } f(0),$$

тобто повний переріз розсіяння дорівнює добутку  $4\pi/k$  на уявну частину амплітуди розсіяння на нульовий кут.

Застосовувати метод парціальних хвиль особливо зручно тоді, коли потенціал розсіяння має певний скінченний радіус ефективної дії.

Розглянемо потенціал із радіусом ефективної дії  $d$ . Тоді для  $r > d$  відносний рух є рухом вільних частинок. Енергія цього руху  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$  складається з енергій радіального та відцентрового рухів. Нагадаємо, що  $\hbar k$  — імпульс налітання в системі центра мас. Тоді при  $r > d$

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} > \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}.$$

Нерівність підсилюється зі збільшенням відстані  $r$ , на якій частинка пролітає повз центр розсіяння.

З іншого боку, є таке певне мінімальне значення відстані  $r_{\min}$ , за якого

$$\frac{l(l+1)}{r_{\min}^2} = k^2.$$

При заданих  $k$  і  $l$  величина

$$r_{\min}^{(l)} = \frac{\sqrt{l(l+1)}}{k}$$

означає відстань граничного зближення, за якого розсіюються хвилі з квантовими числами, такими, що менші від  $l$  або дорівнюють йому.

Якщо  $r_{\min}^{(l)} > d$ , то парціальна хвиля, що відповідає відносному моменту  $hl$ , не розсіюється. Отже, розсіюються лише такі парціальні хвилі, для яких

$$\frac{\sqrt{l(l+1)}}{k} \leq d.$$

Для повільних частинок, коли  $kd < 1$  і  $l = 0$ , розсіюються тільки  $s$ -хвилі. Таким чином, у згаданому випадку потенціалу з обмеженим радіусом дії зазвичай береться невелике число парціальних хвиль. Зокрема, для  $s$ -розсіяння

$$\sigma(\theta) = \frac{1}{k^2} \sin^2 \delta_0 \quad (79.14)$$

диференціальний ефективний переріз розсіяння  $\sigma(\theta)$  не залежить від кута розсіяння.

З наведених міркувань випливає, що *метод парціальних хвиль можна успішно використовувати при розсіянні повільних частинок і розсіянні на центрах зі швидкопадними потенціалами діючих сил.*

Щоб з'ясувати зміст  $\delta_l$  у формулі (79.6) для радіальної функції  $R_l(r)$  або у формулах (79.10) — для амплітуди розсіяння  $f(\theta)$  і (79.11) — для повного перерізу розсіяння, слід докладно розглянути задачу розсіяння частинки в полі тривимірної сферично-симетричної потенціальної ями

$$V(r) = \begin{cases} -V_0, & r < a; \\ 0, & r > a. \end{cases} \quad (79.15)$$

Ця задача за своїм фізичним змістом цілком подібна до задачі про тунелювання частинки крізь потенціальний бар'єр.

Припустимо, що імпульс частинки малий,  $ka \ll 1$ , довжина хвилі  $\lambda$  значно перевищує розміри бар'єра,  $\lambda \gg a$ . В цьому разі у формулах (79.10) і (79.11) усіма фазами  $\delta_l$ , за винятком  $\delta_0$ , можна знехтувати. Щоб визначити зсув фаз  $\delta_0$ , треба точно розв'язати радіальну задачу (79.2) для орбітального числа при  $l = 0$ . Поклавши

$$R_0(r) = \frac{\chi_0(r)}{r},$$

для функції  $\chi_0(r)$  дістанемо диференціальне рівняння

$$\frac{d^2 \chi_0(r)}{dr^2} + (k^2 - U(r)) \chi_0(r) = 0, \quad (79.16)$$

де  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$  — енергія частинки, що налітає, а  $U(r) = \frac{2\mu}{\hbar^2} V(r)$ . Для зручності відповідно до формули (79.15) покладемо

$$k^2 - U(r) = \begin{cases} (k')^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E + V_0), & r < a; \\ k^2, & r > a. \end{cases}$$

Необхідно знайти розв'язки рівняння (79.16), які прямують до нуля при  $r \rightarrow 0$  так, щоб функція  $R_0(r)$  була скінченною при  $r = 0$ . Загальні розв'язки диференціального рівняння для функції  $\chi_0(r)$  шукаємо у формі

$$\chi_0(r) = \begin{cases} A \sin k'r, & r < a; \\ \sin(kr + \delta_0), & r > a. \end{cases} \quad (79.17)$$

При  $r = a$  обидва розв'язки та їх перші похідні мають неперервно переходити один в один. Тому можна записати такі дві умови:

$$A \sin k'a = \sin(ka + \delta_0);$$

$$Ak' \cos k'a = k \cos(ka + \delta_0).$$

Із цих співвідношень дістаємо рівняння

$$\operatorname{tg} k'a = \frac{k'}{k} \operatorname{tg}(ka + \delta_0),$$

звідки знаходимо вираз для зсуву фаз

$$\delta_0 = \operatorname{arctg} \left( \frac{k}{k'} \operatorname{tg} k'a \right). \quad (79.18)$$

Функція  $\chi_0(r)$ , а разом із нею й радіальна функція  $R_0(r) = \frac{\chi_0(r)}{r}$ , є скінченною й неперервно диференційовною для всіх значень аргументу.

На рис. 35 схематично зображено поведінку функції  $\chi_0(r)$  у випадках притягання ( $V_0 > 0$ ) й відштовхування ( $V_0 < 0$ ).

Штриховою лінією на рис. 35, а зображено функцію вільної частинки. Як видно, у випадку потенціальної ями, тобто притягання, фаза хвильової функції розсіяної частинки має запізнення порівняно з фазою вільної частинки. Це означає, що частинка, розсіяна в полі потенціальної ями, гальмується.

На рис. 35, б зображено поведінку хвильової функції частинки, розсіяної на відштовхувальному силовому центрі. Тепер фаза хвильової функції  $\chi_0(r)$  випереджає фазу вільної частинки, тобто спостерігається ефект прискорення частинки силовим центром розсіяння.

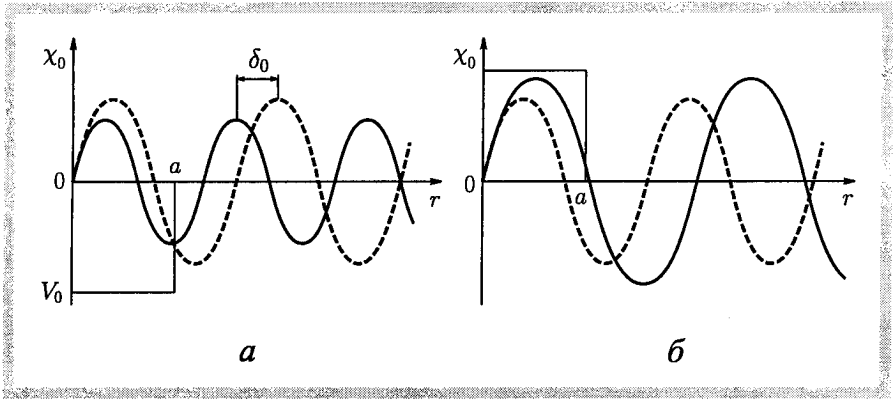


Рис. 35

Як видно з формули (79.18), якщо швидкість частинки прямує до нуля, тобто  $k \rightarrow 0$ , абсолютне значення зсуву фаз  $\delta_0$  також прямує до нуля. При цьому повний переріз розсіяння, обчислений за формулою (79.14), становитиме

$$\sigma_0(k=0) = 4\pi \lim_{k \rightarrow 0} \frac{1}{k^2} \sin^2 \left( \frac{k}{k'} \operatorname{tg} k'a \right), \quad (79.19)$$

звідки

$$\sigma_0(k=0) = 4\pi a^2 \frac{\operatorname{tg}^2 k_0 a}{(k_0 a)^2}, \quad (79.20)$$

де  $k_0 = \sqrt{\frac{2\mu V_0}{\hbar^2}}$ .

Варто порівняти значення повного перерізу розсіяння з результатами задачі для одновимірної потенціальної ями. Як видно з формули (79.20), повний переріз  $\sigma_0$  перетворюється на нескінченність, якщо  $k_0 a = (2n+1)\frac{\pi}{2}$ ,  $n = 0; 1; 2; \dots$  Ці значення  $k_0$  відповідають дискретним рівням енергії потенціальної ями, на яких дуже повільна ( $k \rightarrow 0$ ) частинка, що налітає, може бути локалізована.

Зсув фаз  $\delta_l$  з орбітальним квантовим числом  $l \neq 0$  у випадку розсіяння частинки на потенціальній ямі (79.15) досліджують у такий спосіб. Розв'язки радіальної задачі тепер виражаються через функції Бесселя.



Зауважимо, що, на відміну від  $\sigma_0$ , парціальні перерізи розсіяння  $\sigma_l$ , задані формулою (79.12), ніколи не перетворюються на нескінченність, а при  $k \rightarrow 0$  — прямують до нуля. Винятком є лише випадок  $l = 1$ , коли парціальний переріз розсіяння  $\sigma_1$  прямує до скінченної межі:  $\sigma_1|_{k=0} = 12\pi a^2$ .

Отже, тут висвітлено лише елементи теорії зіткнень. Захоплюючи експерименти сучасної квантової фізики, які розкрили природу мікросвіту, й були пояснені саме в межах теорії зіткнень. Цій теорії присвячено багато наукової літератури, частину якої наведено в рекомендаціях до вивчення курсу.

## РЕКОМЕНДАЦІЇ ДО ВИВЧЕННЯ КУРСУ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ

Глибоке вивчення квантової механіки передбачає не тільки вільне оперування математичними перетвореннями, символами й означеннями. Передусім сам спосіб мислення й науково-філософського аналізу фізичних явищ у мікросвіті має бути позначений квантовими ідеями й концепціями. Ґрунтовне й фундаментальне розуміння фізичних принципів квантової теорії — запорука ефективного використання її у практичній діяльності. Тому рекомендуємо студентам, що вперше приступають до вивчення квантової механіки, звернутися до поданого нижче переліку літератури, в якій усебічно висвітлено фізичні основи квантової теорії.

1. *Бом Д.* Квантовая теория. М., 1961.
2. *Блохинцев Д. М.* Начала квантовой механики. М., 1976.
3. *Де Бройль Л.* Соотношения неопределенностей Гайзенберга. М., 1986.

Наш виклад основ квантової механіки відповідає програмі курсу для студентів фізичних спеціальностей вищих навчальних закладів. Докладний розгляд окремих питань, які входять до цього курсу, та їх висвітлення з дещо інших позицій можна знайти в таких підручниках і посібниках:

4. *Шифф Л.* Квантовая механика. М., 1959.
5. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Квантовая механика: Нарелятивистская теория. М., 1975.
6. *Давыдов А. С.* Квантовая механика. М., 1974.
7. *Блохинцев Д. М.* Начала квантовой механики. М., 1976.

8. *Дирак П. А. М.* Принципы квантовой механики. М., 1960.
9. *Ферми Э.* Квантовая механика. М., 1968.
10. *Глауберман А. Ю.* Квантова механіка. Львів, 1962.
11. *Вакарчук І. О.* Квантова механіка. Львів, 1998.
12. *Мессиа А.* Квантовая механика: В 2 т. М., 1978.

Якщо коло інтересів студента, пов'язаних із його майбутньою спеціалізацією в галузі природничих наук, чітко окреслене, то для ширшого й глибшого ознайомлення з окремими розділами квантової теорії можна рекомендувати такі доступні початківцям видання:

13. *Заммерфельд А.* Строение атомов и спектры. М., 1956.
14. *Мотт Н., Мессі Г.* Теория атомных столкновений. М., 1969.
15. *Слетер Д.* Электронная структура молекул. М., 1965.
16. *Бете Г., Солпитер Э.* Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. М., 1960.
17. *Боголюбов Н. Н., Ширков Д. В.* Квантовые поля. М., 1993.

Щоб активно засвоїти курс квантової механіки, вивчаючи кожну тему, треба розв'язувати задачі різного ступеня складності. Рекомендуємо використати такі задачки:

18. *Флогге В.* Задачи по квантовой механике: В 2 т. М., 1974.
19. *Коган В. И., Галицкий В. М.* Сборник задач по квантовой механике. М., 1956.
20. *Гольдман И. И., Кривченков И. Д.* Сборник задач по квантовой механике. М., 1957.

## ЗМІСТ

Передмова . . . . .	3
Вступ . . . . .	5
<b>Глава 1. Фундаментальні принципи квантової механіки . . . . .</b>	<b>13</b>
1. Опис стану . . . . .	14
2. Принцип суперпозиції . . . . .	21
3. Хвильовий пакет . . . . .	26
<b>Глава 2. Спостережувані величини та їх вимірювання . . . . .</b>	<b>33</b>
4. Середні значення імпульсу й координати. Середні значення фізичних величин . . . . .	34
5. Оператори квантової механіки . . . . .	41
6. Власні функції та власні значення ермітових операторів . . . . .	46
7. Власні, чисті й мішані стани квантових систем . . . . .	53
8. Повний опис системи . . . . .	57
9. Співвідношення невизначеностей . . . . .	58
10. Редукція хвильових пакетів . . . . .	60
11. Мінімізуючі пакети . . . . .	61
<b>Глава 3. Еволюція станів із часом . . . . .</b>	<b>63</b>
12. Хвильове рівняння . . . . .	64
13. Стаціонарні стани . . . . .	67
14. Квантові дужки Пуассона . . . . .	70
15. Інтеграл руху . . . . .	72
16. Оператор еволюції. Зображення Шредінгера, Гайзенберга та взаємодії . . . . .	76

<b>Глава 4. Елементи теорії зображень . . . . .</b>	<b>81</b>
17. Гільбертів простір векторів стану . . . . .	82
18. Оператори в гільбертовому просторі векторів стану	85
19. Зображення векторів стану . . . . .	87
20. Зображення операторів . . . . .	88
21. Унітарні перетворення . . . . .	92
<b>Глава 5. Приклади операторів, їх власних функцій і значень . . . . .</b>	<b>95</b>
22. Оператор імпульсу . . . . .	96
23. Оператор моменту імпульсу . . . . .	97
24. Власні функції оператора спіну електрона . . . . .	111
25. Додавання моментів . . . . .	115
26. Власні функції оператора повного моменту електрона. Коефіцієнти Клебша—Гордона . . . . .	118
<b>Глава 6. Стаціонарні стани . . . . .</b>	<b>123</b>
27. Загальні властивості розв'язків одновимірного рівняння Шредінгера . . . . .	124
28. Проходження частинки крізь одновимірний потенціальний бар'єр . . . . .	135
29. Рівняння Шредінгера для руху електрона в полі ядра. Атом водню . . . . .	142
30. Рух електрона в полі ядра. Неперервний спектр енергії	158
31. Гармонічний осцилятор . . . . .	160
<b>Глава 7. Квантова й класична механіка . . . . .</b>	<b>171</b>
32. Зв'язок рівняння Шредінгера з рівняннями класичної динаміки . . . . .	172
33. Квазікласичне наближення . . . . .	175
34. Квантування Бора—Зоммерфельда . . . . .	181
<b>Глава 8. Функціональне формулювання квантової механіки . . . . .</b>	<b>183</b>
35. Функціональне зображення амплітуди переходу . . . . .	184
36. Функціональний інтеграл у фазовому просторі . . . . .	191
37. Метод стаціонарної фази . . . . .	193
38. Функціональне інтегрування простих квантово-механічних задач . . . . .	196

<b>Глава 9. Теорія збурень</b> . . . . .	<b>201</b>
39. Стаціонарна теорія збурень для неvirоджених рівнів	202
40. Теорія збурень за наявності virодження. Дворазово virоджений рівень . . . . .	210
41. Ефект Штарка для атома водню . . . . .	215
<b>Глава 10. Системи багатьох частинок</b> . . . . .	<b>219</b>
42. Гамільтоніан і власні функції системи тотожних частинок . . . . .	220
43. Хвильові функції системи вільних частинок . . . . .	222
44. Зображення чисел заповнення . . . . .	226
45. Класична межа . . . . .	228
46. Обмінне virодження . . . . .	229
47. Атом гелію . . . . .	232
48. Варіаційний метод . . . . .	241
49. Метод Хартрі—Фока . . . . .	243
50. Метод Томаса—Фермі . . . . .	247
51. Поправки до центрального поля . . . . .	253
<b>Глава 11. Квантова теорія молекул</b> . . . . .	<b>259</b>
52. Рівняння Шредінгера для молекули. Адіабатичне наближення . . . . .	260
53. Молекула водню . . . . .	265
54. Ядерна задача для молекули водню . . . . .	272
55. Ковалентні та іонні зв'язки в молекулах . . . . .	280
56. Сили Ван-дер-Ваальса. Резонансна взаємодія між атомами . . . . .	288
<b>Глава 12. Теорія квантових переходів</b> . . . . .	<b>297</b>
57. Імовірність переходу під впливом зовнішнього поля	298
58. Імовірність переходу за одиницю часу . . . . .	302
59. Переходи під впливом електромагнітного поля . . . . .	306
60. Дипольні переходи . . . . .	310
61. Спонтанне випромінювання . . . . .	312
62. Правила відбору . . . . .	314
63. Природна ширина спектральної лінії . . . . .	320
64. Теорія дисперсії . . . . .	323
<b>Глава 13. Релятивістські рівняння квантової механіки</b> . . . . .	<b>329</b>
65. Рівняння Клейна—Гордона для вільної частинки . . . . .	330
66. Рівняння Дірака для вільної частинки . . . . .	332

67. Розв'язання рівняння Дірака для вільної частинки . . . . .	336
68. Закон збереження для рівняння Дірака . . . . .	342
69. Повний момент кількості руху в рівнянні Дірака . . . . .	343
70. Рівняння Дірака для електрона в полі ядра . . . . .	344
71. Тонка структура енергетичних рівнів . . . . .	352
72. Потенціали тонкої структури . . . . .	354
73. Частинка в електромагнітному полі . . . . .	358
74. Атом водню в магнітному полі . . . . .	361
<b>Глава 14. Елементи теорії розсіяння . . . . .</b>	<b>365</b>
75. Переріз розсіяння частинок . . . . .	366
76. Хвильова функція розсіяних частинок . . . . .	368
77. Рівняння для амплітуди розсіяння . . . . .	370
78. Борнове наближення . . . . .	372
79. Метод парціальних хвиль . . . . .	375
<i>Рекомендації до вивчення курсу квантової механіки . . . . .</i>	<i>385</i>

Навчальне видання

**Юхновський Ігор Рафаїлович**

## **ОСНОВИ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ**

Оправа художника *О. Г. Григора*

Художній редактор *Т. О. Щур*

Технічний редактор *Л. І. Швець*

Коректори *А. І. Бараз, А. В. Бородавко, Л. Ф. Іванова*

Підп. до друку 24.04.2002. Формат 70×100/16.

Папір офс. №1. Гарнітура Таймс. Офсетний друк. Умов.-друк. арк. 31,6. Умов. фарбовідб. 32,25.

Обл.-вид. арк. 21. Вид. № 4059. Зам. 2-105

Видавництво «Либідь» при Київському університеті  
01004 Київ, вул. Пушкінська, 32

Свідоцтво про державну реєстрацію № 404 від 06.04.2001

АТ «Книга» 04655, МСП, Київ-53, Артема, 25



**ЮХНОВСЬКИЙ І. Р.**

Ю94 Основи квантової механіки: Навч. посібник. — 2-ге вид., перероб. і доп. — К.: Либідь, 2002. — 392 с.  
ISBN 966-06-217-0.

В обсязі програми курсу ґрунтовно розглянуто фундаментальні принципи квантової механіки, викладено такі важливі питання, як стаціонарні й нестаціонарні стани, квазікласичне наближення, теорія збурень, теорія систем багатьох частинок, квантова теорія молекул, релятивістська квантова механіка тощо.

Для студентів фізичних спеціальностей вищих навчальних закладів.

**ББК 22.314я73**



---

**Ігор Рафаїлович Юхновський** (нар. 1925) —  
всесвітньо відомий учений у галузі теоретичної фізики,  
народний депутат України, голова Комітету  
Верховної Ради України з питань науки і освіти,  
академік НАН України, доктор фізико-математичних наук,  
засновник і беззмінний директор Інституту фізики  
конденсованих систем НАН України.  
Учасник Великої Вітчизняної війни.  
Лауреат премії НАН України ім. М. М. Крилова,  
кавалер орденів «Знак пошани», Трудового Червоного Прапора,  
Вітчизняної війни I ступеня, Ярослава Мудрого V ступеня,  
повний кавалер ордена «За заслуги».  
Фундатор добре зної у світі наукової школи статистичної фізики.  
Розробник оригінальних і потужних методів теоретичних  
досліджень систем частинок, що взаємодіють.  
Автор понад 400 наукових праць, у тому числі 6 монографій,  
навчального посібника.

---