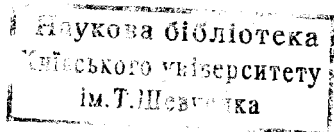


53  
ВАНКА

**І. О. ВАКАРЧУК**

# **КВАНТОВА МЕХАНІКА**

Допущено Міністерством освіти України  
як підручник для студентів фізичних спеціальностей  
вищих закладів освіти



**Львівський державний університет ім. І. Франка**

**Львів-1998**

**БАКАРЧУК І. О.****Квантова механіка:** Підручник.-Львів: ЛДУ ім. І.Франка, 1998.- 616 с.: 73 іл.

У підручнику подано послідовний виклад фізичних основ й математичного апарату квантової механіки та її застосування до різних задач. Матеріал книжки відповідає стандартній університетській програмі курсу квантової механіки й охоплює всі її розділи. Фактично — це підручник з канонічного курсу “Квантова механіка”, який є частиною загального курсу “Теоретична фізика” й читається студентам III–IV курсів фізичних спеціальностей університетів. Особливу увагу приділено численним ілюстраціям зв'язку фізичних явищ із фундаментальною величиною — хвильовою функцією та її фазою, принципів суперпозиції та філософському трактуванню ймовірнісної концепції квантової механіки. Подано також багато прикладів-задач, серед яких поряд з традиційними є оригінальні та такі, що їх звичайно не включають до підручників. Розв'язки цих невеличких проблем дадуть змогу читачеві глибше зрозуміти основний матеріал та контролювати його засвоєння. Нарис творення квантової механіки та історичні екскурси, що супроводжують основний матеріал, містять знання, які є необхідним елементом культури фізика. Невід'ємною частиною підручника є відступи та виноски, де подано цікаві задачі, часом, може, несподівані, наведено аналогії з класичної механіки, музики, мистецтва... Мета цього — звернути увагу читача на зв'язки між різними явищами, що охоплюють і людську діяльність, та продемонструвати силу й універсальність математики в їх аналізі.

Підручник розрахований на студентів, аспірантів, науковців, він буде корисним викладачам і всім, хто цікавиться квантовою фізикою.

**Рецензенти:** д-р фіз.-мат. наук, проф. В. І. Лендєл (Ужгородський державний університет), д-р фіз.-мат. наук, проф. М. В. Ткач (Чернівецький державний університет ім. Ю. Федьковича)

**Мовний редактор:** канд. філ. наук, доц. М. П. Білоус

**YAKARCHUK I. O. Quantum mechanics**

The volume presents a consistent delineation of the physical essentials and a body of mathematics for quantum mechanics and the application of the latter to a whole range of problems. The bulk of the book is in compliance with the requirements of a standard University curriculum of the course of quantum mechanics and comprises all its sections. In fact this volume is a manual of the canonical course of quantum mechanics which is a part of the course of theoretical physics taught to the 3rd and 4th year students taking a University major in physics. Special attention is paid to numerous illustrations testifying to the relatedness of physical phenomena to the wave function as a fundamental quantity and its phase as well as to the principle of superposition and a philosophical treatment of the probability concept of quantum mechanics. The text abounds in exemplary problems, both traditional and original, the latter being generally excluded from handbooks. The solution of such problems allows for a more in-depth understanding and a more controlled perception of the material on the part of the reader. The presented sketch of the creation of quantum mechanics and concomitant historical flash-backs are a part and parcel of the physicist's culture. The book encompasses a number of digressions and footnotes containing interesting, at times unexpected, problems and adducing analogies from classical mechanics as well as music, art, etc. They are meant to attract the attention of the reader to the existing natural correlations between various phenomena which are also relevant for human activity and to demonstrate the power and universality of mathematics in their analysis.

The volume is meant for students, postgraduate students and researchers. It will also be of use to teachers and all those who are interested in quantum physics.

## Зміст

Передмова	7
Вступ	9
Історичний нарис створення квантової теорії . . . . .	9
<b>Глава I. Основні принципи квантової механіки</b>	<b>21</b>
§ 1. Опис стану в квантовій механіці . . . . .	21
§ 2. Хвильова функція . . . . .	32
§ 3. Принцип суперпозиції . . . . .	42
§ 4. Хвильова функція вільної частинки . . . . .	55
§ 5. Середні значення координати та імпульсу . . . . .	68
§ 6. Співвідношення невизначеностей Гайзенберга . . . . .	72
<b>Глава II. Математичний апарат квантової механіки</b>	<b>83</b>
§ 7. Оператори фізичних величин . . . . .	83
§ 8. Власні функції і власні значення операторів та їх фізична інтерпретація . . . . .	90
§ 9. Властивості власних функцій і власних значень ермітових операторів . . . . .	100
§ 10. Співвідношення невизначеностей для фізичних величин, що представляються некоммутуючими операторами . . . . .	106
§ 11. Різні представлення станів квантових систем. Бра- і кет-вектори . . . . .	111
§ 12. Різні представлення операторів. Матриці операторів	116
§ 13. Квантова механіка — теорія лінійних операторів у гільбертовому просторі . . . . .	123

Глава III. Рівняння Шрединґера	125
§ 14. Хвильове рівняння	125
§ 15. Закон збереження ймовірності. Рівняння неперервності	133
§ 16. Зміна середніх значень фізичних величин із часом. Квантові дужки Пуассона	136
§ 17. Стаціонарні стани	140
§ 18. Представлення Шрединґера і представлення Гайзенберґа	144
Глава IV. Найпростіші задачі квантової механіки	149
§ 19. Частинка в одновимірній прямокутній потенціальній ямі з безмежно високими стінками	149
§ 20. Гармонічний осцилятор. Хвильовий підхід	153
§ 21. Гармонічний осцилятор. Метод операторів породження та знищення	159
§ 22. Проходження частинки крізь потенціальний бар'єр	168
§ 23. Холодна емісія електронів з металу	178
§ 24. Теорія Гамова $\alpha$ -розпаду важких ядер	181
Глава V. Зв'язок квантової механіки з класичною	185
§ 25. Перехід від квантових рівнянь руху до класичних	185
§ 26. Хвильова функція у квазікласичному наближенні. Метод Вентцеля-Крамерса-Бріллюена	190
§ 27. Правило квантування Бора-Зоммерфельда	197
§ 28. Квантова механіка та інтеграли за траєкторіями	208
Глава VI. Момент кількості руху	219
§ 29. Оператор повороту і момент кількості руху	219
§ 30. Власні значення та власні функції операторів квадрата й проекцій моменту кількості руху	225
§ 31. Власні функції операторів квадрата й проекцій орбітального моменту кількості руху	236
§ 32. Спін	243
§ 33. Матриці операторів повороту для $j = 1$	252
§ 34. Квантове обертання твердого тіла	258
§ 35. Ядерний квадрупольний резонанс	262



Глава VII. Рух частинки в центральносиметричному полі	269
§ 36. Рух у полі центральної сили. Радіальне рівняння Шредингера	269
§ 37. Атом водню	276
§ 38. Атом водню. Інтеграл руху Лапласа-Рунге-Ленца	297
Глава VIII. Теорія збурень	303
§ 39. Стаціонарна теорія збурень. Невироджений випадок	303
§ 40. Моделі з малими параметрами, створеними з "Нічого"	311
§ 41. Ефективна маса домішок у конденсованих тілах	317
§ 42. Модель із неаналітичною залежністю енергії від константи взаємодії	321
§ 43. Теорія збурень у випадку виродження	325
§ 44. Ефект Штарка в атомі водню	329
§ 45. $\pi$ -електронна теорія органічних молекул	334
§ 46. Варіаційний принцип	341
§ 47. Теорія збурень, залежних від часу	352
§ 48. Імовірність квантового переходу за одиницю часу	357
§ 49. Розсіяння нейтронів у конденсованих тілах	359
§ 50. Квантові переходи під дією раптових збурень	363
Глава IX. Взаємодія атома з електромагнітним полем	365
§ 51. Квантування вільного електромагнітного поля	365
§ 52. Ефект Казимира	376
§ 53. Теорія випромінювання й поглинання світла	379
§ 54. Електричне дипольне випромінювання. Правила відбору	387
§ 55. Електричні квадрупольні та магнітні дипольні переходи	395
§ 56. Час життя збуджених станів атомів. Природна ширина спектральних ліній	406
§ 57. Квантова теорія дисперсії світла	419
§ 58. Фотоефект	431
Глава X. Релятивістська квантова механіка	439
§ 59. Рівняння Кляйна-Гордона-Фока	439
§ 60. Кеплерівська проблема в теорії Кляйна-Гордона-Фока	446

§ 61. Рівняння Дірака . . . . .	453
§ 62. Матриці Дірака . . . . .	457
§ 63. Рівняння неперервності . . . . .	464
§ 64. Момент кількості руху в теорії Дірака . . . . .	465
§ 65. Вільний рух релятивістської частинки . . . . .	468
§ 66. Сферичний спінор . . . . .	482
§ 67. Рівняння Паулі . . . . .	486
§ 68. Квазірелятивістське наближення рівняння Дірака. Спін-орбітальна взаємодія . . . . .	490
§ 69. Атом водню з урахуванням релятивістських попра- вок . . . . .	496
§ 70. Атом у магнітному полі . . . . .	505
<b>Глава XI. Квантова механіка системи багатьох частинок</b>	<b>509</b>
§ 71. Принцип тотожності частинок у квантовій механіці	509
§ 72. Теорія атома гелію . . . . .	518
§ 73. Від'ємний йон водню $H^-$ . . . . .	532
§ 74. Метод Хартрі-Фока . . . . .	538
§ 75. Метод Томаса-Фермі . . . . .	542
§ 76. Молекули. Адіабатичне наближення . . . . .	549
§ 77. Молекула водню $H_2$ . . . . .	553
§ 78. Молекулярний йон водню $H_2^+$ . . . . .	559
§ 79. Хімічний зв'язок . . . . .	566
§ 80. Сили Ван дер Ваальса . . . . .	574
<b>Глава XII. Теорія розсіяння</b>	<b>579</b>
§ 81. Амплітуда розсіяння . . . . .	579
§ 82. Борнівське наближення . . . . .	586
§ 83. Розсіяння електронів на атомі . . . . .	588
§ 84. Метод парціальних хвиль . . . . .	590
§ 85. Теорія непружного розсіяння . . . . .	600
<b>Післямова</b>	<b>611</b>
<b>Список рекомендованої літератури</b>	<b>612</b>
<b>Іменний покажчик</b>	<b>614</b>

## ПЕРЕДМОВА

Пропонований увазі Читача підручник з квантової механіки написаний на основі курсу лекцій, які автор читає упродовж багатьох років студентам фізичного факультету Львівського державного університету імені Івана Франка. Він відповідає університетській програмі курсу квантової механіки.

Вступна частина присвячена короткому історичному нарисові створення квантової механіки. На мій погляд, ці знання є важливою частиною загальної культури фізика. Решта глав присвячена головній меті — систематичному викладу фізичних основ і математичного апарату квантової механіки та її застосуванню до багатьох задач. У підручнику є подекуди надто детальні викладки — як показує досвід, студенти часом потребують для глибшого розуміння матеріалу саме цих, розписаних до дрібниць, деталей. Прошу не дратуватись тих читачів, для яких ці місця є очевидними. А взагалі, я намагався викласти матеріал достатньо прозоро, адже мова йде про лекції для студентів III–IV курсів, а не про монографію, читачам якої можливо і справді легше зробити деякі перетворення самим, ніж простежити за викладаками автора. Власне тому, що це лекції, формули не нумерувалися, а деколи повторювалися з тим, щоб не втомлювати читача безперервними відсиланнями до попередніх виразів — це також не сприяє засвоєнню матеріалу. Крім того, з тих же міркувань у тексті немає покликів, за поодинокими винятками, на інші підручники: їх перелік подано наприкінці книжки. Усі ці підручники й монографії мають свої переваги й недоліки, але вони добре написані, й з них училось не одне покоління фізиків. Особливо рекомендую звертатись до підручників, які написали вчені, що творили квантову механіку та зробили свій внесок у її розвиток. Така інформація “з перших рук” дає змогу простежити за тим, як саме здійснювалось таїнство творення квантової фізики.

У книжці є багато прикладів, які ілюструють основний матеріал і допомагають краще розкрити його зміст. Часом ці прості, але нетривіальні вправи дають змогу глибше висвітлити проблеми, ніж сухий послідовний виклад теорії. Частина прикладів — це невеличкі задачі, на розв'язки яких є посилання в подальшому викладі.

Невід'ємною частиною тексту є відступи, в яких обговорено цікаві, на мій погляд, задачі та історичні екскурси. Вони мають на меті не стільки розважити Читача, скільки звернути його увагу на зв'язки між різними явищами в природі, що охоплюють і людську діяльність, та проілюструвати силу й універсальність математики в їх аналізі. Зміст цих відступів якоюсь мірою відображає світогляд та внутрішній світ автора, а Читач може обмірковувати їх у вільний час за кавою.

Що стосується виносок, які час від часу наводимо, то вони відсилають Читача до інших, може, несподіваних для нього в такій книжці, сторін інтелектуальної діяльності. Це також додає до розуміння квантової механіки з іншого пункту бачення і розширює наші знання про Світ, у якому ми живемо.

Висловлюю сподівання, що в підручнику, який розрахований на студентів, знайдуть чимало корисного і цікавого аспіранти та молоді вчені.

Авторові приємно висловити подяку колегам, колишнім своїм студентам, аспірантам, співробітникам кафедри теоретичної фізики за цікаві дискусії, допомогу і корисні зауваження при оформленні цієї книжки, а особливо В. Мигалеві, М. Колінькові, Л. Блажиевському, В. Ткачукові, Ю. Головачеві, Т. Кулієві, О. Книгініцькому, А. Швайці, Ю. Криницькому, С. Вакарчукові, В. Бабіну, О. Вознякові, В. Ковальчукові, Т. Яворському, а також О. Кіктевій, яка якісно й швидко зробила її комп'ютерний набір.

*Іван Вакарчук*

Львів, квітень, 1998.

## ВСТУП

### Історичний нарис створення квантової теорії

Квантова механіка є теорією атомних явищ, що вивчає закономірності мікросвіту і встановлює закони руху елементарних частинок, атомних ядер, атомів, молекул та їх сукупностей. Закони квантової механіки також дали змогу з'ясувати будову атомів і атомних ядер, природу хімічного зв'язку, пояснити періодичну систему елементів; вони є основою для вивчення і макроскопічних тіл як системи взаємодіючих частинок (метали, діелектрики, напівпровідники, квантові рідини, плазма). Лише квантова механіка дала пояснення таким явищам, як феромагнетизм, надплинність, надпровідність. Вона теж є основою і при вивченні на молекулярному рівні явищ у біології. Астрофізика, яка вивчає будову й еволюцію зір і Всесвіту, сьогодні не може обходитись без квантовомеханічного опису фізичних процесів, які там відбуваються. Щобільше, астрофізичні об'єкти є своєрідною експериментальною лабораторією, у якій "перевіряються" сучасні гіпотези й теоретичні розробки квантової теорії. На сучасному рівні розвитку людського пізнання квантова механіка значною мірою визначає наш науковий світогляд і наше розуміння Природи.

Виникла квантова механіка на початку XX століття. 14 грудня 1900 року на засіданні Німецького фізичного товариства професор теоретичної фізики Берлінського університету Макс Планк (1858–1947) представив результати своєї роботи з доведення на основі мікроскопічного підходу формули для спектральної густини енергії випромінювання абсолютно чорного тіла, яку він два місяці тому "вгадав", виходячи з деяких теоретичних міркувань та інтерполюючи експериментальні дані, що були на той час.

Зважаючи на виняткову важливість цього евристичного моменту, наведемо тут міркування М. Планка. Застосуємо перший

принцип термодинаміки до системи лінійних гармонічних осциляторів, які моделюють електромагнітне поле:

$$dU = T dS - P dV,$$

тут  $V$  — об'єм, у якому локалізоване поле,  $P$  — тиск; середню енергію  $U$  та ентропію  $S$  беремо з розрахунку на один осцилятор, температуру  $T$  вимірюємо в енергетичних одиницях (перехід до шкали Кельвіна здійснюється заміною  $T$  на  $k_B T$ , де  $k_B$  — стала Больцмана).

Нехай  $V = \text{const}$ , тоді

$$dS/dU = 1/T.$$

Використаємо далі два граничних випадки: при низьких частотах — закон Релея-Джинса та при високих частотах — емпіричний закон Віна. У першому випадку,  $\nu \rightarrow 0$ , середнє значення енергії на осцилятор

$$U = T.$$

Отже,

$$dS/dU = 1/U,$$

а

$$d^2 S/dU^2 = -1/U^2.$$

У другому випадку,  $\nu \rightarrow \infty$ ,

$$U = C\nu \exp[-h\nu/T],$$

$$\ln(U/C\nu) = -h\nu/T,$$

$C$  та  $h$  — постійні величини. А з першого закону термодинаміки

$$\frac{dS}{dU} = -\frac{1}{h\nu} \ln \frac{U}{C\nu},$$

$$\frac{d^2 S}{dU^2} = -\frac{1}{h\nu U}.$$

Планк запропонував для другої похідної від ентропії за енергією просту інтерполяційну формулу, яка об'єднує ці два граничних випадки:

$$\frac{d^2 S}{dU^2} = -\frac{1}{U(U + h\nu)}.$$

Це і був той евристичний момент у міркуваннях Планка, який привів до глибоких перетворень у науці, що принесла з собою квантова фізика. Дивує те, що Планк працював саме з другою похідною, для якої граничні випадки мають дуже простий вигляд. Це і дало змогу об'єднати їх. Інтегруючи цей вираз, отримуємо

$$\frac{dS}{dU} = \frac{1}{h\nu} \ln \left( \frac{U + h\nu}{U} \right) + \text{const.}$$

Або

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{h\nu} \ln \left( \frac{U + h\nu}{U} \right) + \text{const.}$$

Беручи до уваги, що  $U \rightarrow \infty$  при  $T \rightarrow \infty$ , знаходимо  $\text{const}=0$ . Отже,

$$\ln \left( 1 + \frac{h\nu}{U} \right) = \frac{h\nu}{T}$$

або остаточно

$$U = \frac{h\nu}{e^{h\nu/T} - 1}.$$

Як бачимо, фактично ця формула дійсно вгадана. Це була інтерполяційна формула, одна з багатьох існуючих на той час і одна з найпростіших, що добре описувала експериментальну залежність спектральної густини енергії абсолютно чорного тіла від частоти, яку Планк навів 19 жовтня 1900 року в доповіді Німецькому фізичному товариству. Макс Планк настільки повірив у свою формулу, що вирішив довести її з мікроскопічних міркувань. Працюючи протягом майже двох місяців, він, скориставшись ідеєю Больцмана про пропорційність ентропії  $S$  до логарифма від числа станів, однозначно показав, що для її теоретичного обґрунтування необхідно припустити, що світло поглинається і випромінюється дискретними порціями — квантами, енергія яких пропорційна до частоти випромінювання

$$E = \hbar\omega,$$

$\omega = 2\pi\nu$  — циклічна частота випромінювання,  $\hbar = h/2\pi = 1.05457266 \cdot 10^{-27}$  г·см<sup>2</sup>/сек — постійна Планка, одна з універсальних фундаментальних фізичних констант (таких, як швидкість світла  $c$ , гравітаційна стала  $G$ , заряд електрона  $e$ ), що має розмірність дії і є елементарним квантом дії<sup>1</sup>.

Для спектральної густини енергії за допомогою формули Планка отримуємо вираз

$$u(\omega) = \left(\frac{\omega}{c}\right)^3 \frac{\hbar}{\pi^2} \frac{1}{e^{\hbar\omega/T} - 1}.$$

Повну енергію поля на одиницю об'єму отримуємо звідси інтегруванням за всіма частотами.

Виходячи зі своєї формули і використовуючи експериментальні дані про теплове випромінювання, Планк знайшов з високою на той час точністю  $\sim 4\%$  величину елементарного заряду (визначивши з експериментальних вимірювань сталу Больцмана  $k_B$ , з газової постійної  $R = k_B N_A$  — число Авогадро  $N_A$  та з числа Фарадея  $F = e N_A$  — величину елементарного заряду  $e$ ). Гіпотеза квантів уже давала перші результати. Отже, день 14 грудня 1900 року можна вважати днем народження квантової теорії.

У 1905 році А. Айнштайн (1879–1955), який працював у цей час експертом у патентному бюро у Берні, використав гіпотезу Планка до пояснення фотоефекту. Явище фотоефекту відкрив (випадково) німецький фізик Г. Герц у 1887 році. Перші дослідження цього явища виконав російський фізик О. Г. Столетов у 1888 році, а згодом — німецький фізик Ф. Ленард (1899 р.). А. Айнштайн чітко вказав на те, що квантування енергії світла відбувається не тільки в актах поглинання та випромінювання світла чорним тілом, а й що квантові властивості притаманні світлу як такому. Отже, фактично було введено поняття фотона як кванта електромагнітного поля, хоча сама назва “фотон” виникла значно пізніше (її ввів у 1929 році американський фізикохімік Г. Н. Льюїс). Формулу Айнштайна

$$\hbar\omega = A + \frac{mv^2}{2},$$

<sup>1</sup>М. Планк за відкриття кванта дії став у 1918 році лауреатом Нобелівської премії.



$\omega$  — частота падаючого світла,  $A$  — робота виходу електрона з металу,  $m$  — маса електрона,  $v$  — його швидкість, ретельно перевірів експериментально Р. Міллікен у 1912 році<sup>2</sup>.

У 1907 році А. Айнштайн застосував гіпотезу квантів до опису коливань атомів твердого тіла і пояснення низькотемпературної поведінки теплоємності. Вважаючи, що всі  $N$  атомів коливаються з частотою  $\omega_0$ , для повної енергії тіла з урахуванням  $(3N - 6)$  коливних ступенів вільності маємо

$$E = (3N - 6) \frac{\hbar \omega_0}{e^{\hbar \omega_0 / T} - 1},$$

а теплоємність

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = (3N - 6) \left( \frac{\hbar \omega_0}{T} \right)^2 \frac{e^{\hbar \omega_0 / T}}{(e^{\hbar \omega_0 / T} - 1)^2}.$$

При низьких температурах,  $T \rightarrow 0$ ,

$$C_V = (3N - 6) \left( \frac{\hbar \omega_0}{T} \right)^2 e^{-\hbar \omega_0 / T} \rightarrow 0$$

відповідно до спостережень. Однак прямування теплоємності до нуля згідно з дослідями є степеневим. Пізніше, у 1912 році, П. Дебай (1884–1966), а також М. Борн (1882–1970) і Т. Карман (1881–1963), розглядаючи, на відміну від Айнштайна, коливання атомів як систему зв'язаних осциляторів з частотами  $\omega_j$ , розподіленими від нульового значення до деякого максимального, знайшли:

$$E = \sum_{j=1}^{3N-6} \frac{\hbar \omega_j}{e^{\hbar \omega_j / T} - 1}$$

або

$$E = \int_0^\infty \rho(\omega) \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / T} - 1} d\omega,$$

---

<sup>2</sup>У 1921 році А. Айнштайн був нагороджений Нобелівською премією за важливі фізико-математичні дослідження, особливо за відкриття законів фотоелектричного ефекту. За дослідження в області елементарних зарядів та фотоелектричного ефекту Р. Міллікену була присуджена Нобелівська премія у 1923 році.

де густина станів  $\rho(\omega) = 9(N - 2)\omega^2/\omega_D$  відмінна від нуля для частот  $0 \leq \omega \leq \omega_D$ , а гранична частота Дебая  $\omega_D$  є фізичним параметром речовини. Теплоємність при низьких температурах прямує до нуля за “законом кубів”,  $C_V \sim T^3$ , що чудово узгоджується з дослідом.

У 1913 році Н. Бор (1885–1962), який працював у цей час у Манчестерському університеті в Е. Резерфорда (1871–1937), застосував квантову гіпотезу до моделі атома Е. Резерфорда і побудував квантову теорію атома, сформулювавши свої постулати:

- 1°. Електрони в атомі рухаються по стаціонарних орбітах.
- 2°. Випромінювання або поглинання світла атомом відбувається при переході електрона з однієї стаціонарної орбіти на іншу, згідно з законом збереження енергії

$$\hbar\omega_{nm} = E_n - E_m.$$

Рівні енергії атома  $E_n$  визначаються з класичних рівнянь для повної енергії

$$E = -\frac{Ze^2}{2a},$$

третього закону Кеплера

$$\omega^2 a^3 = \frac{Ze^2}{m}$$

та умов квантування згідно з гіпотезою Планка

$$|E| = \frac{\hbar\omega}{2}n, \quad n = 1, 2, \dots,$$

$Z|e|$  — заряд ядра,  $\omega$  — частота обертання електрона навколо ядра,  $a$  — велика піввісь еліптичної орбіти,  $m$  — маса електрона. Слід зауважити, що Бор змушений був в умовах квантування для повної енергії поставити половинну частоту  $\omega/2$ , а не  $\omega$ . У результаті

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{2a_B n^2},$$

де

$$a_B = \frac{\hbar^2}{me^2} \simeq 0.529 \text{ \AA}$$

— радіус Бора, і з другого постулату дістаємо правило частот

$$\omega_{mn} = R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right),$$

де

$$R = Z^2 \frac{me^4}{2\hbar^3}$$

— стала Рідберга–Рітца, яке емпірично встановив ще у 1885 році Й. Бальмер для  $n = 2$ . Пізніше, у 1907 році, В. Рітц сформулював цей комбінаційний принцип частот, який названо його іменем.

Як наслідок з теорії Бора випливає, що момент кількості руху  $L$  квантується:

$$L = n\hbar, \quad n = 1, 2, \dots$$

Пізніше саме цей факт, а не квантування енергії, Бор узяв за основу — так звана умова квантування Бора<sup>3</sup>. Протягом 1913–1916 років умови квантування, сформульовані Бором для моменту імпульсу, були узагальнені ним, а також П. Дебаєм (1913 р.), В. Вільсоном (1915 р.), А. Зоммерфельдом (1916 р.) для системи з декількома ступенями вільності: об'єм, обмежений траєкторією у фазовому просторі, містить ціле число елементарних квантів дії  $h = 2\pi\hbar$ :

$$\frac{1}{2\pi} \oint p_i dq_i = n_i \hbar, \quad n_i = 1, 2, \dots,$$

$i = 1, \dots, s$ , де  $s$  — число ступенів вільності;  $q_i$ ,  $p_i$  — канонічно спряжені координати та імпульси. Цю умову, відому як правило квантування Бора–Зоммерфельда, застосовували до багатоелектронних атомів, до атомів в електричному та магнітному полях, для врахування релятивістських ефектів (формула Зоммерфельда для тонкої структури спектра атома водню).

<sup>3</sup>Н. Бор — лауреат Нобелівської премії 1922 року за заслуги у вивченні будови атома.

Однак ця, як її називають, “стара” квантова механіка не могла пояснити спектральні закономірності багатоелектронних атомів і навіть найпростішого з них — атома гелію; залишалися без пояснень інтенсивності спектральних ліній атомів. Відчувалось, що необхідна нова квантова теорія, і вже з цих позицій Н. Бор сформулював принцип відповідності, згідно з яким у границі великих, макроскопічних траєкторій квантова механіка повинна переходити у класичну механіку. Цей принцип був ключем до “вгадування” квантових формул.

Поштовхом до створення нової квантової механіки стала ідея молодого французького фізика Луї де Бройля (1892–1987). У 1923–1924 роках він висунув припущення, що формула Планка, доповнена формулою для імпульсу

$$p = 2\pi\hbar/\lambda,$$

$\lambda$  — довжина хвилі випромінювання, яка має місце для квантів світла, повинна виконуватись для всіх частинок, зокрема і для електронів. Якщо світло виявляє корпускулярні властивості у такому явищі, як фотоефект, то повинна існувати симетрія і частинки типу електрона мають виявляти хвильові властивості, тобто з частинкою пов’язується хвиля (хвиля де Бройля); в одновимірному випадку це хвиля

$$\psi(x, t) \sim e^{i(kx - \omega t)},$$

де частота  $\omega = E/\hbar$ ,  $E$  — енергія частинки, а хвильовий вектор  $k = p/\hbar$ . Зміст цієї функції  $\psi(x, t)$  був з’ясований пізніше, наразі йшлося лише про зіставлення з частинкою деякого хвильового процесу.

У цій інтерпретації умова квантування Бора зводиться до того, що на орбіті електрона в атомі вкладається ціле число хвиль де Бройля. Для колової орбіти:

$$L = ap = a \frac{2\pi\hbar}{\lambda} = n\hbar,$$

тобто

$$\frac{2\pi a}{\lambda} = n.$$

У той час припущення де Бройля багато фізиків сприймало як абсурд. У 1925 році А. Айнштейн порадив М. Борнові прочитати дисертацію де Бройля, зауваживши при цьому: “Прочитайте її. Хоч і видається, що її писав несповна розуму, написана вона солідно!”<sup>4</sup>

Влітку 1925 року професор Е. Шредингер (1887–1961) з Цюрихського університету ознайомився з гіпотезою де Бройля. Перевішив ці ідеї на “зручну” математичну мову, він винайшов фундаментальне рівняння сучасної фізики — хвильове рівняння Шредингера (1926 р.). Є спогади П. Дебая, що це він запропонував Е. Шредингеру, який працював у нього на кафедрі, доповісти на семінарі роботу де Бройля. Шредингер, який, як і більшість фізиків, негативно ставився до ідеї де Бройля, доповів цю роботу лише після того, як Дебай наполіг на своєму. Готуючись до цього семінару, Шредингер і винайшов своє рівняння.

Хвиля де Бройля  $\psi = \psi(x, t)$  повинна задовольняти хвильове рівняння (одновимірний випадок)

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0,$$

( $\omega = kv$ ,  $v$  — фазова швидкість), одночасно задовольняючи співвідношення для енергії  $E = \hbar\omega$  та імпульсу  $p = \hbar k$  частинки. З урахуванням виразу для повної енергії частинки

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

де  $U(x)$  — потенціальна енергія частинки, Шредингер і записав своє славнозвісне рівняння<sup>5</sup>

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

— основне рівняння квантової теорії, яке, за висловом американського фізика Р. Фейнмана, “описує і жаб, і композиторів”.

<sup>4</sup>У 1929 році Луї де Бройль отримав Нобелівську премію за відкриття хвильової природи електрона.

<sup>5</sup>Нобелівська премія 1933 року за відкриття нових форм атомної теорії була присуджена Е. Шредингеру та П. А. М. Діракові.

Інтерпретацію фундаментальної величини цієї теорії, хвильової функції  $\psi(x, t)$  як амплітуди імовірності, дав у 1926 році М. Борн<sup>6</sup>. Експериментально хвильові властивості мікрочастинок уперше виявили в дослідях з дифракції електронів на кристалах у 1927 році К. Девіссон і Л. Джермер у Нью-Йорку та Г. П. Томсон в Абердіні (Шотландія), хоча вказівки на хвильові властивості частинок давали вимірювання перерізу розсіяння електронів на газах, які виконав К. Рамзауер ще в 1921 році.

Так була створена хвильова квантова механіка. Цікаво, що спочатку в грудні 1925 року Е. Шрединґер знайшов релятивістське рівняння, яке, однак, не давало правильної формули тонкої структури водневих ліній. Лише в січні 1926 року він розробив нерелятивістське наближення. Відзначимо, між іншим, що в 1918 році в Е. Шрединґера виникла можливість зайняти посаду професора кафедри теоретичної фізики в університеті в Чернівцях; перешкодив цим планам розпад Австро-Угорської імперії.

Народження нової квантової механіки почалося з іншого її варіанта і дещо раніше — з роботи німецького фізика-теоретика В. Гайзенберґа (1901–1976), яку він написав у червні 1925 року. Гайзенберґ вважав, що розумно відмовитись від неспостережувальних величин (типу координат та періоду обертання електрона) і побудувати механіку, в якій мали б місце співвідношення лише між спостережувальними величинами (типу частот переходу між квантовими станами, інтенсивності випромінювання при цьому переході і т.п.). Він побудував таку формальну схему квантової механіки, в якій замість координати  $q$  та імпульсу  $p$  електрона фігурували деякі абстрактні алгебраїчні об'єкти  $q_{mn}$  та  $p_{mn}$ , для яких не виконуються правила комутативності при множенні. Професор М. Борн, якому Гайзенберґ надіслав свій рукопис, розпізнав у цих правилах множення правила для відомих у математиці матриць, і разом з П. Йорданом вони показали, що матриці  $\hat{q}$  та  $\hat{p}$  задовольняють переставне співвідношення

$$\hat{q}\hat{p} - \hat{p}\hat{q} = i\hbar,$$

яке є новим правилом квантування, і створили те, що має тепер назву матричної квантової механіки<sup>7</sup>.

<sup>6</sup>Нобелівська премія 1954 року за роботи з квантової механіки.

<sup>7</sup>За створення квантової механіки у матричній формі В. Гайзенберґ нагороджений у 1932 році Нобелівською премією.

Еквівалентність двох квантових механік, матричної і хвильової, довів Е. Шрединґер (1926 р.). Ще до створення хвильової механіки після відкриття матричної квантової механіки М. Борн, В. Гайзенберґ і П. Йордан, зустрічаючи труднощі з матричним численням, звернулись до видатного німецького математика Д. Гільберта (1862–1943). Великий математик, який жваво цікавився новими ідеями фізиків (зокрема, він дещо раніше за А. Айнштейна винайшов рівняння руху ґравітаційного поля в загальній теорії відносності, відомі як рівняння Айнштейна–Гільберта), відповів їм, що завжди, коли йому доводилося мати справу з матрицями, вони виникали при знаходженні власних значень у крайових задачах для диференціальних рівнянь. Гільберт і порадив їм пошукати диференціальне рівняння, пов'язане з цими матрицями, і можливо, знайдеться щось нове. Однак цю ідею фізики не сприйняли, вважаючи її несерйозною, і Гільберт пізніше кепкував з них — саме це рівняння знайшов Шрединґер.

У 1926 році М. Борн, Н. Вінер, П. А. М. Дірак, Г. Вейль сформулювали принцип, згідно з яким кожній фізичній величині ставиться у відповідність оператор. Як з'ясувалось пізніше, таке зіставлення не є простою процедурою, і питання однозначності “приписування” фізичним величинам операторів дискутується досі.

У 1927 році В. Гайзенберґ відкрив співвідношення невизначеностей для середньоквадратичних відхилень канонічно спряжених координати  $q$  та імпульсу  $p$ :

$$\langle (\Delta q)^2 \rangle \langle (\Delta p)^2 \rangle \geq \hbar^2 / 4.$$

Інтерпретація гайзенберґівського принципу невизначеності та фізичний зміст хвильової функції як амплітуди ймовірностей були предметом дискусій на багатьох фізичних конгресах. Одним із результатів цих дискусій є принцип доповнювальності Бора (1927 р.): вимірювання імпульсно-енергетичних та просторово-часових характеристик є взаємодоповнювальними в описі квантового об'єкта.

Завершився етап створення квантової теорії відкриттям англійським фізиком-теоретиком П. А. М. Діраком (1902–1984) в 1928 році релятивістського хвильового рівняння для електрона. На той час було відоме релятивістське квантове рівняння, яке тепер називають рівнянням Кляйна–Гордона–Фока, хоча впер-

ше, як уже вказувалось, його запропонував Шрединґер. Воно не влаштовувало Дірака з двох причин. По-перше, хвильова функція в цій теорії дає густину ймовірності, що може набувати від'ємних значень. По-друге, у це рівняння входять другі похідні за часом, і тому стан системи задається не лише хвильовою функцією, а і її першою похідною за часом, що суперечить загальним принципам квантової механіки. У зв'язку з цим Дірака дивував той факт, що багатьох фізиків, у тому числі й Н. Бора, до якого він звертався, влаштовувало це рівняння.

Несуперечливе об'єднання основних принципів квантової теорії й релятивістської механіки Дірак здійснив несподіваним способом добування кореня квадратного і отримав своє знамените рівняння для електрона. З цього рівняння Дірак винайшов "на папері" позитрон, який відкрив експериментально американський фізик К. Андерсон у 1932 році.

Завершуючи коротку розповідь про цю незвичайну епоху, зазначимо, що створення невеликою кількістю молодих учених нової квантової теорії, а фактично нової фізики, за такий короткий час (1925–1928) є феноменом, який не має прецеденту в історії науки.



## ГЛАВА I

# ОСНОВНІ ПРИНЦИПИ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ

### § 1. Опис стану в квантовій механіці

Для вивчення будь-якого фізичного об'єкта необхідно, як кажуть, задати його стан, тобто задати певну сукупність характерних величин. Вибір цих величин ґрунтується на результатах дослідів, і вони дають змогу визначити всі інші фізичні величини. Завдання науки полягає в передбаченні значень цих величин у довільний момент часу, якщо вони відомі в попередній момент часу. Співвідношення, на основі яких визначають їхні значення в наступні моменти часу, називають рівняннями руху.

У класичній механіці стан частинки задається в момент часу  $t$  сукупністю узагальнених координат  $q$  та швидкостей  $\dot{q}$ , а рівняннями руху є рівняння Лагранжа. Можна задавати стан також узагальненими координатами  $q$  та узагальненими імпульсами  $p$ , рівняннями руху для яких є канонічні рівняння Гамільтона. Ці рівняння, як і еквівалентні їм рівняння Гамільтона-Якобі, є наслідком варіаційного принципу найменшої дії. Однак вихідними рівняннями були рівняння Ньютона, які він сформулював понад 300 років тому і які в свою чергу побудовані на глибокому аналізі експериментальних фактів та завдяки працям Коперника, Галілея і Кеплера.

У класичній електродинаміці стан електромагнітного поля задається його силовими характеристиками — напруженостями електричного  $\mathcal{E}$  та магнітного  $\mathcal{H}$  полів. Ці величини є функціями координат точки простору  $x, y, z$  та часу  $t$ . Таким чином, поле задається в певний момент часу в усьому просторі. Можна стан електромагнітного поля задавати і 4-вектором  $(\varphi, \mathbf{A})$ , де  $\varphi$  — скалярний потенціал поля,  $\mathbf{A}$  — його векторний потенціал, так що  $\mathcal{E} = -\dot{\mathbf{A}}/c - \text{grad } \varphi$ , а  $\mathcal{H} = \text{rot } \mathbf{A}$  (кралкою позначена похідна за часом,  $c$  — швидкість світла). Рівняння руху електромагнітно-

го поля — це рівняння Максвелла, які своєю чергою є узагальненням експериментальних фактів, нагромаджених у дослідях Ш. Кулона, Х. Ерстеда, А. Ампера, М. Фарадея.

Стан гравітаційного поля задається метричним тензором  $g_{ik}$ , який визначає метрику простору, тобто визначає спосіб вимірювання довжин та кутів, і є функцією 4-радіус-вектора  $x^0, x^1, x^2, x^3$  — криволінійних координат, які при відсутності гравітації зводяться до координат Мінковського —  $ct, x, y, z$ . Рівняння руху поля — це рівняння Айнштайна-Гільберта. Хоча ці рівняння отримані не як узагальнення експериментальних фактів, а значною мірою на інтуїції (цим таємничим механізмом установлення апіорних законів), однак у міркуваннях, що привели до них, центральну роль відіграв принцип еквівалентності інертної та важкої мас тіл, який експериментально закріпив ще Галілей і який пізніше встановлено дослідями Х. Гюйгенса, І. Ньютона, Ф.-В. Бесселя, Р. Етвеша.

Після цього короткого перегляду класичних фізичних теорій перейдемо до визначення тих величин, які описують стан у квантовій механіці. Історичний аспект виникнення квантової теорії ми висвітлили у вступі. Тому подальший виклад будемо проводити не в історичній, а в логічній послідовності. Хоча далі не раз ще будемо вдаватись і до історичних фактів.

Звернемося до експериментів з дифракції електронів, у яких була підтверджена гіпотеза де Бройля про те, що з частинкою пов'язаний хвильовий процес з довжиною хвилі  $\lambda = 2\pi\hbar/p$ ,  $p$  — імпульс частинки. Пізніше ця ідея підтвердилась у дослідях із дифракції нейтронів. Були виконані також експерименти з “поодинокими” електронами та “поодинокими” фотонами, тобто досліди з пучками електронів та фотонів дуже низької інтенсивності.

Перейдемо до аналізу цих експериментів. Розглянемо спрощений варіант установки, на якій будемо вивчати дифракцію не на реальній кристалічній ґратці, а на екрані з двома щілинами. Проходження електронів через дві щілини є, мабуть, найбільш знаменитим уявним фізичним експериментом, який майстерно використав Р. Фейнман<sup>1</sup> для демонстрації ідеї хвильових властивостей частинок у своїх не менш знаменитих лекціях з фізики.

---

<sup>1</sup>За фундаментальний внесок у квантову електродинаміку, що має важливе значення для фізики елементарних частинок, Р. Фейнманові разом з С. Томонагою та Ю. Швінгером присуджена Нобелівська премія за 1965 рік.

Отже, нехай ми маємо експериментальну установку, зображену на рис. 1, і “проведемо” на ній три експерименти.

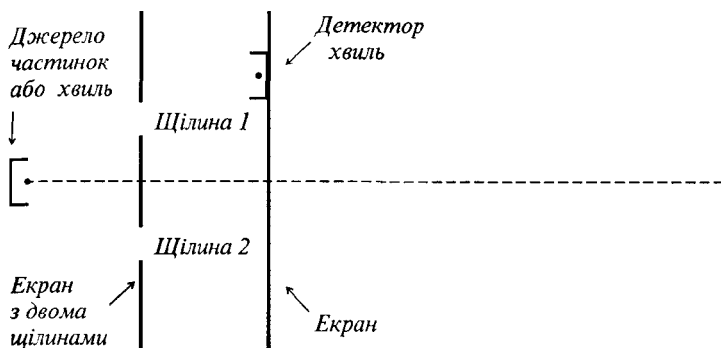


Рис. 1. Експериментальна установка для дослідження розсіювання хвиль і частинок на двох щілинах.

**Дослід 1. Дитячий більярд.** Спочатку розглянемо експеримент із класичними частинками. Наприклад, це можуть бути кульки дитячого більярда. Джерело “випромінює” кульки, що проходять через щілину в екрані і реєструються детектором. Поставимо запитання: яка ймовірність того, що, вийшовши з джерела, частинка потрапить у точку  $x$  на екрані з детектором. Цікаво провести експеримент спочатку при закритій щілині 2.

Ми отримаємо ймовірність  $w_1(x)$  (див. рис. 2) того, що частинка проходить через щілину 1 і потрапляє в точку  $x$ . Зрозуміло, що максимальне значення  $w_1(x)$  знаходиться навпроти щілини 1. Закриваємо тепер щілину 1 і визначаємо ймовірність того, що, вийшовши з джерела, частинка пройде через щілину номер 2 і потрапить в точку  $x$  — крива  $w_2(x)$  на рис. 2. Тепер відкриваємо обидві щілини і вимірюємо за частотою потрапляння частинок у точку  $x$  повну ймовірність  $w(x)$  того, що частинка, пройшовши через першу або другу щілини, потрапляє в детектор. Очевидно, що

$$w(x) = w_1(x) + w_2(x),$$

тобто маємо класичний закон додавання ймовірностей.

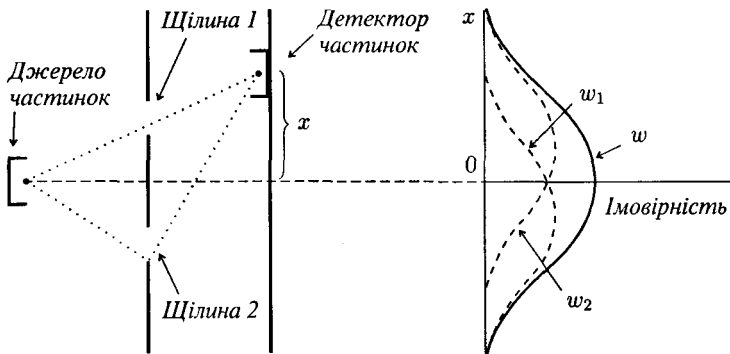


Рис. 2. Експеримент із розсіюння класичних частинок.

**Дослід 2. Хвилі на воді.** Виконаємо тепер експеримент із хвилями. Наприклад, це можуть бути хвилі на поверхні води. Будемо вимірювати детектором інтенсивність хвиль, тобто квадрат амплітуди. Експеримент повторюємо в тій же послідовності. Нехтуючи дифракцією на краях щілини, ми отримаємо для інтенсивності хвиль криву  $I_1 = |A_1|^2$ , де  $A_1$  — амплітуда хвилі в точці  $x$ , що проходить через щілину 1 при закритій щілині 2 (див. рис. 3).

При закритій щілині 1 очевидно отримаємо криву  $I_2$ . Зовсім інша ситуація виникає, коли обидві щілини відкриті. Згідно з принципом Гюйгенса, коли хвильове збурення від джерела досягне щілин, вони обидві стають джерелами хвиль, і в точці  $x$  на екрані маємо накладання двох хвиль. Сумарна інтенсивність  $I$  залежить від різниці фаз  $\delta = \delta_1 - \delta_2$ , з якими хвилі приходять від щілини до детектора. Для отримання сумарної інтенсивності потрібно спочатку додати амплітуди  $A_1 = |A_1| \exp(i\delta_1)$  та  $A_2 = |A_2| \exp(i\delta_2)$  і лише після цього взяти квадрат модуля:

$$A = A_1 + A_2,$$

$$\begin{aligned} I &= |A|^2 = |A_1 + A_2|^2 = |A_1|^2 + |A_2|^2 + 2|A_1||A_2| \cos \delta \\ &= I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \delta. \end{aligned}$$

Отже, ми отримуємо інтерференційну картинку, яка і зображена на рис. 3.

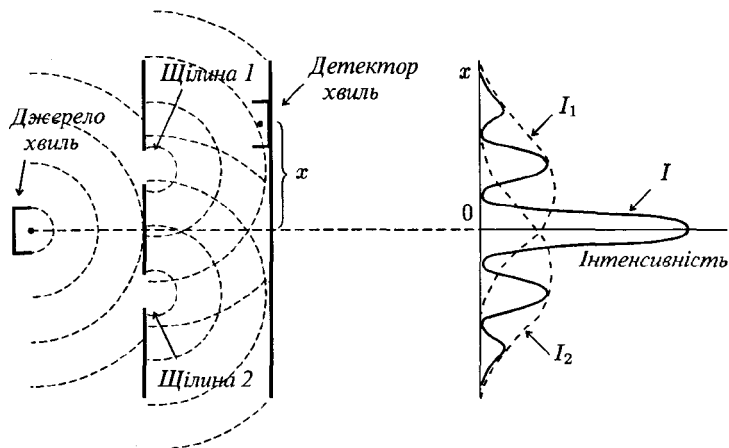


Рис. 3. Дифракція хвиль на двох щілинах.

**Дослід 3. Дифракція електронів.** Тепер розглянемо експеримент з електронами, тобто обговоримо дослід К. Девіссона, Л. Джермера і Г. Томсона. З джерела електрон потрапляє на екран із щілинами і після їх проходження реєструється детектором. У першій частині нашого експерименту (закрита щілина 2) визначаємо за частотою потрапляння електрона в детектор криву ймовірності  $w_1$  потрапляння електрона в точку  $x$ . У другій частині при закритій щілині 1 отримуємо криву  $w_2$ . Тобто ми отримуємо такі ж дві криві, як і в нашому першому досліді з класичними частинками. Тепер відкриваємо обидві щілини і спостерігаємо за електроном. Логічно припустити, що електрон як ціле проходить через першу або через другу щілину. А це своєю чергою тягне за собою класичний закон додавання ймовірностей. Однак результати експерименту знаходяться в повній суперечності зі здоровим глуздом. Виявляється, що крива сумарної ймовірності  $w$  має інтерференційний характер, як зображено на рис. 4.

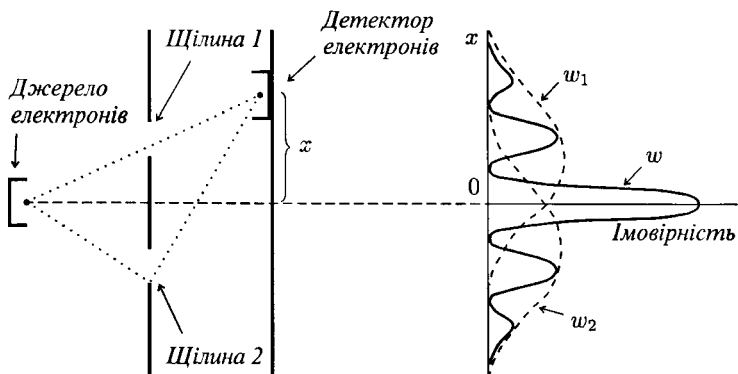


Рис. 4. Дифракція електронів на двох щілинах.

Отже, електрон як частинка, що проходить щілини як ціле (півелектрона, як добре відомо з дослідів, ніхто не спостерігав), потрапляє в детектор у точці  $x$  і реєструється ним. Після цього наступний електрон незалежно від попереднього (це і є дослід з “поодинокими” електронами) проходить через систему двох щілин і фіксується детектором. Багатократне повторення цього приводить до інтерференційної картинки, аналогічної до тієї, яку отримували для хвиль у досліді 2. Складається враження, що кожен наступний електрон “знає”, у яку точку потрапив попередній електрон, і вибирає для себе так точку  $x$ , щоб утворилась інтерференційна крива...

Для пояснення експерименту з електронами ми змушені ввести величину, подібну до амплітуди хвиль на воді, і цим самим розширити саме поняття ймовірності. Отже, введемо, взагалі кажучи, комплексну величину  $\psi$ , яку назовемо амплітудою ймовірності, так що сама ймовірність

$$w = |\psi|^2$$

— це і є трактування М. Борна фізичного змісту хвиль де Бройля. У зв'язку з цим величину  $\psi$  називають також хвильовою функцією. Замість класичного закону додавання ймовірностей введе-

мо закон додавання амплітуд імовірностей:

$$\psi = \psi_1 + \psi_2,$$

де  $\psi_1$  — амплітуда ймовірності того, що електрон потрапляє в детектор, проходячи щілину 1,  $\psi_2$  — амплітуда ймовірності того, що електрон потрапляє в детектор через щілину 2. Квадрат модуля амплітуди  $\psi$  дорівнює

$$|\psi|^2 = |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + 2|\psi_1||\psi_2| \cos \delta.$$

Таким чином, повну ймовірність  $w$  визначає квантовомеханічний закон додавання ймовірностей

$$w = w_1 + w_2 + 2\sqrt{w_1 w_2} \cos \delta,$$

де  $\delta = \delta_1 - \delta_2$  — різниця фаз амплітуд імовірностей

$$\psi_1 = |\psi_1|e^{i\delta_1},$$

$$\psi_2 = |\psi_2|e^{i\delta_2}.$$

Саме цю інтерференційну криву ми спостерігаємо на експерименті.

Інтерференційна картинка зникає, якщо відомо, через який отвір проходять електрони. Іншими словами, якщо ми зможемо фіксувати, через яку щілину проходить кожен електрон, то інтерференції хвиль де Бройля немає і ми дістаємо класичний закон додавання ймовірностей. Послідовні твердження однозначно приведуть нас до відсутності інтерференційної картинки, якщо ми приймемо, що електрон проходить через певний отвір. Тобто інтерференція відбувається лише тоді, коли ми відмовимось ставити запитання: через яку щілину пройшов електрон. Лише в тому випадку, коли ми надаємо електрону можливість “вибрати” одночасно два шляхи, отримаємо інтерференцію. Весь парадокс у цьому і є, що електрон не розпадається на дві частини, на екрані електрон фіксується як одне ціле — частинка, а через отвори проходить як хвиля. У цьому полягає зміст твердження про корпускулярно-хвильовий дуалізм частинок мікросвіту, з яким людський розум змагається з початку виникнення квантової механіки, намагаючись замінити його на щось зрозуміліше. У зв’язку з цим не так легко спростовувати твердження про те,

що закон додавання амплітуд імовірностей є лише незрозумілим рецептом, за яким ми досліджуємо Природу.

“Господь Бог не грає в кості” — цей вислів А. Айнштейна передає зміст так званої теорії прихованих параметрів. Суть її полягає в тому, що ймовірність у квантовій механіці є наслідком того, що нам не вдається врахувати всі незалежні змінні, які описують квантовомеханічний об’єкт. Наприклад, термодинамічні величини, такі, як тиск, температура та інші, є усередненими значеннями величин, що залежать від імпульсів та координат молекул, так би мовити, прихованих параметрів, які не можуть бути виявлені термодинамічними методами. Отже, можливо, що існують приховані класичні параметри, яких ми ще не можемо знайти і які позбавлять нас необхідності оперувати ймовірнісною інтерпретацією хвильової функції. Однак жоден дослід до цього часу не виявив цих прихованих параметрів, не виявлено також жодного експериментального факту, який би суперечив основам квантової механіки.

Доведення відсутності прихованих параметрів та внутрішньої несуперечності квантової механіки належить Йоганові фон Нейману: введення прихованих параметрів неможливе без радикальних змін основ квантової механіки. На наш погляд, дифракція електронів на кристалах є прямим експериментальним доказом відсутності прихованих параметрів. Якщо “пристрій” з прихованих параметрів визначає, у яку точку на екрані потрапить частинка в нашому дифракційному досліді, то звідки він знає, чи закрили ми один з отворів, чи ні? Теорія прихованих параметрів — це ще одна спроба нашого мислення збагнути явища мікросвіту через звичні нам поняття макроскопічного рівня з його класичним лапласівським детермінізмом.

### Відступ 1. Детермінізм Лапласа.

Лапласівський детермінізм насправді не реалізується, оскільки він впирається в таке поняття, як безмежність: претензія на стовідсоткове передбачення вимагає, щоб початкові умови були задані з безмежною точністю. Розглянемо просте рекурентне рівняння

$$x_{n+1} = 2x_n,$$

яке описує детерміновану поведінку деякої класичної системи.



$$x_N = 2^N x_0,$$

$x_0$  — початкове значення,  $N$  — кількість кроків. Якщо задати  $x_0$  з точністю до тисячної долі:  $x_0 = 1.001$  замість 1, то вже через  $N = 10$  кроків ми дістанемо не  $x_N = 1024$ , а  $x_N \simeq 1025$ . А якщо  $N$  є значно більшим, то наше передбачення через те, що початкова умова задається з певною точністю, дає зовсім неточну інформацію. Крім того, слід пам'ятати, що початкових умов для передбачення поведінки Всесвіту практично є безліч і їх необхідно знати в певний момент часу. Цей простий приклад ілюструє ілюзорність класичного лапласівського детермінізму.

Поставимо собі питання, які не прийнято задавати: а чому саме ми спостерігаємо такі події, а не інші? Чому саме такий рецепт дослідження цих подій є в наших руках, а не інший? Відповідь на ці питання можна шукати і у так званому антропному принципі, суть якого можна сформулювати так: ми є свідками цих подій тому, що інші події відбуваються без свідків. Спробуємо пояснити. Природа запропонувала користуватись амплітудою ймовірності з тим, щоб підсилювати ефекти поодиноких атомних подій за допомогою інтерференційного ефекту до рівня, доступного “спостереженню” великими макроскопічними системами. Під “спостереженням” ми розуміємо той необхідний зв'язок між мікросвітом та макросвітом, що забезпечує життєдіяльність великих систем, зокрема і нас з вами. Можливо, в інших Світах цього зв'язку немає, а тому немає і таких спостерігачів, як ми з вами. Підкреслимо, що цей інтерференційний спосіб підсилення є найбільш простим і економним. Підсилення при інтерференції відбувається без додаткових витрат, лише внаслідок перерозподілу, наприклад, енергії, коли з усього спектра її можливих значень енергія концентрується в певній вузькій області з виразно збільшеною спектральною густиною, яка перевищує поріг чутливості спостерігача (див. рис. 5).

Те ж саме відбувається при інтерференції хвиль де Бройля. Природа і тут пішла найпростішим шляхом. Цікаво, що цю арифметику, яку Природа вибрала для підрахунку ймовірності у мікросвіті, вона використовує і у макросвіті для обчислень довжин суми векторних величин. Ми давно, ще зі шкільних часів, знаємо “паралелограм сил” і чомусь менше дивуємось. Справді, вираз

для квантовомеханічного закону додавання ймовірностей є нічим іншим, як теоремою косинусів. Якщо ми маємо два вектори  $\mathbf{a}$  та  $\mathbf{b}$ , то сумою цих векторів є вектор  $\mathbf{c} = \mathbf{a} + \mathbf{b}$ , квадрат довжини якого

$$|\mathbf{c}|^2 = |\mathbf{a}|^2 + |\mathbf{b}|^2 + 2|\mathbf{a}||\mathbf{b}|\cos(\widehat{\mathbf{ab}}).$$

Якщо ці вектори є паралельними, тобто знаходяться “у фазі” (для простоти нехай вектори мають однакову довжину  $|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}|$ ), то квадрат довжини  $|\mathbf{c}|^2 = 4|\mathbf{a}|^2$ . Якщо вони у протифазі (антипаралельні), то квадрат довжини  $|\mathbf{c}|^2 = 0$ . Тобто ми маємо тут також певний перозподіл залежно від кута між  $\mathbf{a}$  та  $\mathbf{b}$ . Якщо цей кут є випадковою величиною, то усереднення за ним дає  $|\mathbf{c}|^2 = |\mathbf{a}|^2 + |\mathbf{b}|^2$  й інтерференція зникає. Аналогія виразу для  $|\mathbf{c}|^2$  з виразом для  $|\psi|^2$  з досліду 3 є, без сумніву, повною. Тому часто амплітуду ймовірності  $\psi$  називають вектором стану.

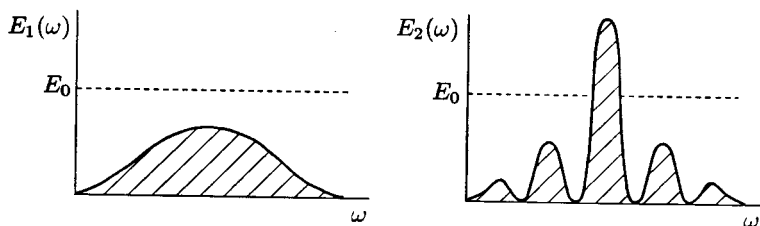


Рис. 5. Ефект підсилення при інтерференції.  $E_0$  — поріг чутливості спостерігача; площі під кривими  $E_1(\omega)$  та  $E_2(\omega)$  однакові.

Отже, саме цей спосіб для підрахунку ймовірностей явищ мікросвіту вибрала Природа. Використовуючи невеликий арсенал можливостей, вона блискуче вирішує питання “бухгалтерії мікросвіту”. Причому їй не турбує те, що нам не вистачає уяви для розуміння інтерференції електрона, на шляху якого є дві щілини.

Звернемо увагу на те, що наш уявний експеримент демонструє хвильові властивості частинок на мікроскопічних об’єктах. Дифракція електронів на макроскопічних щілинах, а не на кристалічній ґратці з її атомними масштабами довжин, вимагає спе-

ціальної демонстрації. Незвично і цікаво спостерігати прояв квантовомеханічних закономірностей наочно. Такі експерименти були проведені в 60-х роках. Вони підтвердили результати розрахунків, виконаних на основі рівняння Шредингера: як і для світла, має місце дифракція Фраунгофера на двох щілинах. Між іншим, ці розрахунки вперше виконав ще у 30-х роках В. Рубінович, який працював у Львові.

## Відступ 2.

Щодо інтерференції, то її можна не тільки спостерігати візуально на поверхні води, про що мова йшла в досліді 2, але й чути при дзвоні кришталевих келихів. Келих не лише дзвенить, він також співає (явище биття) — це є не що інше, як явище інтерференції.

Пряме відношення до питань, які ми обговорюємо тут, має також задача про траєкторію блукань п'янички. Якщо п'яничка має крок  $\mathbf{a}_i$  (нехай за довжиною всі кроки є однаковими), то за напрямком вони є цілком випадковими, отже, середнє  $\langle \mathbf{a}_i \rangle = 0$ . Середня квадратична відстань для  $N$  кроків дорівнює

$$L^2 = \left\langle \left( \sum_{j=1}^N \mathbf{a}_j \right)^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j \rangle.$$

Внаслідок того, що кроки зовсім не скорельовані (центральна нервова система зайнята внутрішніми проблемами), то  $\langle \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j \rangle = \langle \mathbf{a}_i \rangle \langle \mathbf{a}_j \rangle = 0$ , для  $i \neq j$ , а для  $i = j$ :  $\langle \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j \rangle = \langle \mathbf{a}_i^2 \rangle = a^2$ . Отже, інтерференція також зникає. Таким чином, лінійна відстань  $L = N^{1/2}a$ . Очевидно, що для тверезої людини, коли всі  $\mathbf{a}_i$  “знаходяться у фазі”,  $L = Na$ . У загальному випадку можна покласти  $L = N^\delta a$ , де  $\delta$  — показник тверезості, причому очевидно  $1/2 \leq \delta \leq 1$ . Цей метод визначення ступеня сп'яніння за вимірюванням показника  $\delta$  можна запропонувати автоінспекції.

Таким же виразом визначається лінійний розмір глобулярних білкових молекул  $L = N^\delta a$ , де  $L$  — відстань між кінцями молекулярного ланцюга, що згортається в глобулу,  $a$  — довжина однієї ланки,  $N$  — кількість ланок. А взагалі, такого типу проблеми є предметом дослідження теорії так званих фрактальних структур.

## § 2. Хвильова функція

Перейдемо до узагальнення експериментальних фактів, які обговорено в попередньому параграфі. Центральну роль, як ми бачили, відіграє поняття амплітуди ймовірності, або хвильової функції. Концепція хвильових функцій є фундаментальною концепцією. Вона пояснює експеримент незалежно від наших філософських турбот щодо нездатності людини картинно уявити події у мікросвіті.

Спираючись на результати дослідів, сформулюємо перший і основний постулат квантової механіки.

**Постулат.** Стан у квантовій механіці задається хвильовою функцією  $\psi$ .

Як уже зазначалось, хвильова функція, взагалі кажучи, комплексна величина, є неперервною і однозначною функцією координат та часу. Нагадаємо, що час відіграє у нерелятивістській теорії роль параметра.

В одновимірному випадку в декартових координатах хвильова функція  $\psi$  залежить від просторової змінної  $x$  та часу  $t$ . Величина  $|\psi(x, t)|^2 dx$  дорівнює ймовірності знаходження частинки в околі точки  $x$  у момент часу  $t$  (М. Борн, 1926р.). Якщо проінтегрувати цю величину за всіма можливими значеннями  $x$ , ми отримуємо одиницю, тобто частинка десь знаходиться в просторі:

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

Ця рівність має назву умови нормування хвильової функції. Якщо інтеграл не існує, то  $|\psi(x, t)|^2$  не має змісту густини ймовірності. Однак величина  $|\psi(x_1, t)|^2 / |\psi(x_2, t)|^2$  має зміст відносної ймовірності перебування частинки в точках  $x_1$  та  $x_2$ .

Рівнозначним термінові “хвильова функція” є термін “амплітуда ймовірності”, або просто “амплітуда стану”, що відбиває фізичний зміст величини  $\psi$ . З уваги на те, що має місце закон додавання амплітуд, який збігається з законом додавання векторів, величину  $\psi$  називають також вектором стану.

Якщо частинка рухається в тривимірному просторі, то хвильова функція в декартових координатах залежить від  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , а величина  $|\psi(x, y, z; t)|^2$  є густиною ймовірності перебування

частинки в околі точки  $(x, y, z)$ . Умова нормування має вигляд:

$$\int \int \int_V |\psi(x, y, z; t)|^2 dx dy dz = 1,$$

де інтегрування відбувається по всьому об'єму  $V$ , у якому рухається частинка. Ми також будемо використовувати скорочені позначення:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(x, y, z; t),$$

де радіус-вектор  $\mathbf{r} = (x, y, z)$ ; умову нормування в цих позначеннях запишемо так:

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

$$\int d\mathbf{r} = \int \int \int_V dx dy dz.$$

Замість декартових координат можна використовувати будь-які інші, що однозначно задають положення частинки. Розглянемо, наприклад, сферичні координати. Хвильова функція залежить від змінних  $r, \theta, \varphi$ , а ймовірність перебування частинки в околі точки  $(r, \theta, \varphi)$  дорівнює

$$|\psi(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi,$$

де  $r^2 \sin \theta$  — якобіан переходу до сферичних координат. Умова нормування:

$$\int dr \int d\theta \int d\varphi r^2 \sin \theta |\psi(r, \theta, \varphi)|^2 = 1.$$

У загальному випадку будемо вважати, що хвильова функція залежить від узагальнених координат  $q_1, q_2, \dots, q_s$ , де  $s$  — число ступенів вільності, і введемо скорочені позначення:

$$q \equiv (q_1, q_2, \dots, q_s),$$

$$\int dq \equiv \int dq_1 \int dq_2 \dots \int dq_s \times (\text{якобіан}),$$

$$\psi(q, t) \equiv \psi(q_1, q_2, \dots, q_s; t).$$

Перейдемо до встановлення вигляду хвильової функції вільної частинки. Заради простоти розглянемо спочатку одновимірний випадок. Для вільної частинки, тобто для частинки, що рухається в просторі без впливу зовнішніх силових полів, усі точки простору є рівноймовірними:

$$|\psi|^2 = \text{const},$$

а сама хвильова функція

$$\psi = Ce^{i\delta},$$

$C$  — дійсна додатна величина,  $\delta$  — фаза. Нехай частинка перебуває в стані спокою на початку координат інерціальної системи відліку  $K$ , як зображено на рис. 6.

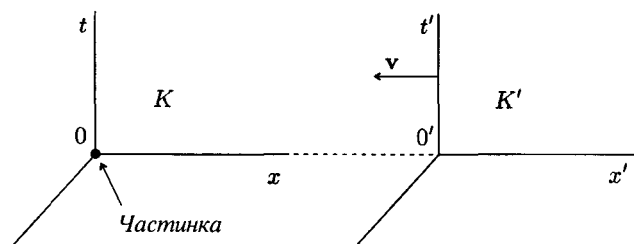


Рис. 6. Стан частинки в різних інерціальних системах відліку.

Згідно з гіпотезою де Бройля, з частинкою пов'язаний коливний процес, частота якого відповідає формулі Планка:

$$\omega = E_0/\hbar, \quad E_0 = mc^2$$

— енергія спокою частинки. Цим коливанням відповідає фаза

$$\delta = \delta_0 - \omega t,$$

$\delta_0$  — деяка початкова фаза, а знак “мінус” вибраний тут з міркувань зручності. Отже, хвильова функція

$$\psi = Ce^{-i\omega t + i\delta_0}.$$

Розглянемо тепер іншу інерціальну систему відліку  $K'$ , що рухається з постійною швидкістю  $v$  уздовж осі  $x$  в напрямку, протилежному до напрямку цієї осі (див. рис. 6). З погляду спостерігача у системі  $K'$ , частинка рухається уздовж  $x'$  зі швидкістю  $v$ . Знайдемо вигляд хвильової функції частинки в системі  $K'$ , використовуючи перетворення Лоренца:

$$t = \frac{t' - x'v/c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}.$$

Таким чином, фаза

$$\delta = \delta_0 - \frac{mc^2}{\hbar}t = \delta_0 - \frac{E}{\hbar}t' + \frac{p}{\hbar}x',$$

де

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}, \quad p = \frac{mv}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$$

— енергія та імпульс частинки у штрихованій системі відліку. В цій системі відліку хвильова функція

$$\psi' = C' \exp \left( -i \frac{E}{\hbar} t' + i \frac{p}{\hbar} x' \right), \quad C' = C \exp(i\delta_0).$$

Узагальнюючи цей результат на тривимірний випадок та опускаючи штрихи, отримаємо хвильову функцію

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

яка описує вільну частинку з енергією  $E$  та імпульсом  $\mathbf{p}$ . Це і є хвиля де Бройля. Її називають ще плоскою хвилею. Назва походить від того, що рівняння для сталої в певний момент часу  $\mathbf{p}\mathbf{r} = \text{const}$  фази є рівнянням площини. Постійну величину  $C$  знаходимо з умови нормування. До цього питання ми повернемося пізніше. При виведенні цієї формули ми фактично використали умову інваріантності скалярного добутку  $x^\mu p_\mu = Et - \mathbf{p}\mathbf{r}$ , де  $x^\mu$  — координати простору Мінковського, а  $p_\mu = (E/c, -\mathbf{p})$  — 4-вектор енергії-імпульсу частинки.

Питання про фазу хвильової функції є цікавим і тонким. Для того, щоб привернути увагу до нього, наведемо декілька прикладів фізичних явищ, які яскраво ілюструють дію основного постулату квантової механіки саме через фазу хвильової функції.

**Приклад 1. Ефект Ааронова–Бома (1956р.)** Повернемося до експериментальної установки з дифракції електронів на двох щілинах. Введемо в установку безмежно тонкий соленоїд, магнітні силові лінії якого напрямлені перпендикулярно до площини рисунка (див. рис. 7).

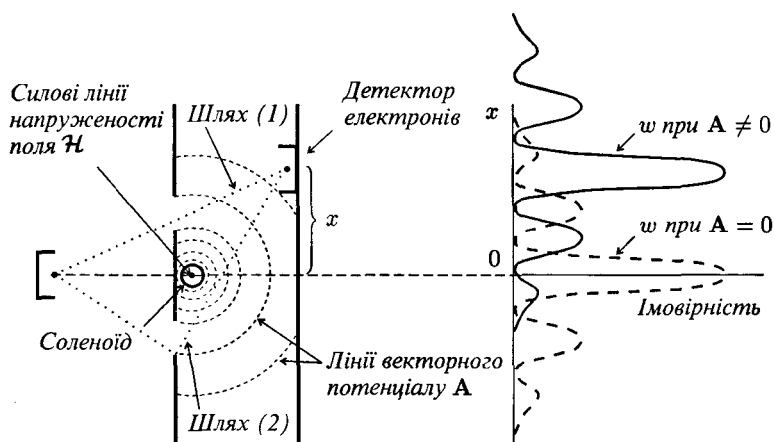


Рис. 7. Зсув інтерференційної картинки в ефекті Ааронова–Бома.

У реальному експерименті ми маємо справу з умовою, що діаметр соленоїда є значно меншим, ніж відстань між щілинами. Таким чином, ймовірність перетину електроном силової лінії є дуже малою. Отже, безпосередня дія напруженості магнітного поля  $H$  на електрон відсутня. Розглянемо, як зміниться фаза хвильової функції електрона при наявності поля. Як відомо з класичної електродинаміки, включення магнітного поля враховується заміною імпульсу частинки  $p$  на  $p - eA/c$ , де  $e$  — заряд частинки,  $A$  — векторний потенціал поля. Це приведе до зміни фази хвильової функції:

$$\frac{p\mathbf{r}}{\hbar} \rightarrow \frac{p\mathbf{r}}{\hbar} - \frac{e}{\hbar c} \int A d\mathbf{r};$$

тут узято до уваги, що  $A$  є функцією координат. Отже, ми отри-



маємо додаткову різницю фаз

$$\Delta\delta = \left( -\frac{e}{\hbar c} \int_{(1)} \mathbf{A} \, dr \right) - \left( -\frac{e}{\hbar c} \int_{(2)} \mathbf{A} \, dr \right) = \frac{e}{\hbar c} \oint \mathbf{A} \, dr,$$

яка визначається інтегралом за замкненим контуром шляхів (1) та (2) або за теоремою Стокса

$$\Delta\delta = \frac{e}{\hbar c} \iint \mathcal{H} \, ds = \frac{e}{\hbar c} \Phi,$$

де  $\Phi$  — магнітний потік через поверхню, що охоплена цим контуром. Отже, інтерференційна картинка зсувається і

$$w = w_1 + w_2 + 2\sqrt{w_1 w_2} \cos \left( \delta + \frac{e\Phi}{\hbar c} \right).$$

Висновки, які можна зробити: по-перше, фаза хвильової функції є величиною, що вимірюється, а по-друге, виявляється, що квантова механіка виводить векторний потенціал  $\mathbf{A}$  з ролі допоміжної величини в один ряд зі спостережувальними величинами — напруженостями електромагнітного поля.

**Приклад 2. Квантування магнітного потоку (Ф. Лондон, 1952 р.)**  
Захоплений надпровідником магнітний потік (див. рис. 8) змінює фазу хвильової функції куперівських електронних пар, які відповідають за надпровідність (див. попередній приклад):

$$\Delta\delta = \frac{e^* \Phi}{\hbar c},$$

$e^* = 2e$  — заряд пари.

Однозначність хвильової функції при повному обході по штрихованому контуру вимагає, щоб зміна фази була кратною до  $2\pi$ :  $\Delta\delta = 2\pi n$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$ . Звідси випливає, що магнітний потік квантується:

$$\Phi = \Phi_0 n / 2, \quad n = 0, 1, 2, \dots,$$

$$\Phi_0 = 2\pi \hbar c / e$$

— елементарний квант магнітного потоку, який був експериментально відкритий у 1961 році.

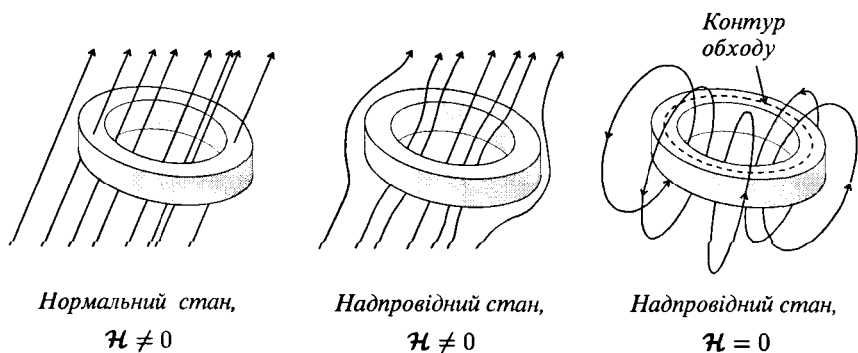


Рис. 8. Квантування магнітного потоку ( $\mathcal{H}$  — напруженість зовнішнього магнітного поля).

**Приклад 3. Монополь Дірака.** П. А. М. Дірак, припустивши існування елементарного магнітного заряду величини  $\mu$ , показав, що він квантується. Справді, за теоремою Остроградського-Гаусса, потік

$$\iint \mathcal{H} dS = 4\pi\mu.$$

З іншого боку, при повному обході навколо лінії (струни Дірака), вздовж якої розташований соленоїд, зміна фази

$$\Delta\delta = \frac{e}{\hbar c} 4\pi\mu$$

хвильової функції електрона повинна бути, внаслідок її однозначності, кратною до  $2\pi$ :

$$\frac{e}{\hbar c} 4\pi\mu = 2\pi n, \quad n = 0, 1, 2, \dots,$$

або

$$\mu = \mu_0 n,$$

де квант елементарного магнітного заряду (монополь)

$$\mu_0 = e/2\alpha,$$

$\alpha = e^2/\hbar c \simeq 1/137$  — постійна тонкої структури. Експериментально монополь до цього часу не виявлено.

**Приклад 4. Квантування вихрових ліній у надплинному  $^4\text{He}$ .** Надплинний гелій, як і надпровідник, можна, внаслідок сильної скорельованості атомів, описувати макроскопічною хвильовою функцією. Надплинний гелій-4 є прикладом ідеальної рідини, для якої має силу теорема Гельмгольца про збереження вихрового руху  $\omega = \text{rot } \mathbf{v}/2$ ,  $\mathbf{v}$  — швидкість рідини в точці  $\mathbf{r}$ . З умови однозначності хвильової функції її фаза  $m \int \mathbf{v} d\mathbf{r}/\hbar$ , ( $m$  — маса атома  $^4\text{He}$ ) при обході по вихровій лінії є кратною до  $2\pi$ :

$$\frac{m}{\hbar} \int \mathbf{v} d\mathbf{r} = 2\pi n, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Отже, циркуляція швидкості квантується, а елементарний квант:

$$\int \mathbf{v} d\mathbf{r} = 2 \iint \omega dS = \frac{2\pi\hbar}{m}.$$

Звідси випливає, що для кругового руху мінімальний радіус вихрового кільця  $a = (\hbar/m\omega)^{1/2}$ ,  $\omega$  — вихрова швидкість.

**Приклад 5. Ефект Джозефсона.** (Б. Д. Джозефсон, 1962 р.) Візьмемо два куски надпровідника і з'єднаємо їх через тонкий шар ізолятора, створюючи тунельний бар'єр (див. рис. 9).

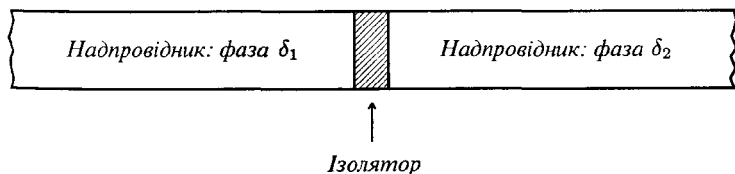


Рис. 9. Ефект Джозефсона.

Фази хвильових функцій спарених електронів (куперівських пар)  $\delta_1$  та  $\delta_2$  "утворюються" разом зі створенням надпровідників.

Вирівнювання фаз внаслідок тунельного ефекту викликає тунельний струм:

$$J = J_0 \sin \delta, \quad \delta = \delta_1 - \delta_2.$$

Якщо до контакту прикласти різницю потенціалів  $V$ , то фаза хвильової функції змінюється. У класичній електродинаміці включення поля враховують заміною  $E \rightarrow E - e^*V$  і відповідно до цього фаза

$$\frac{E}{\hbar}t \rightarrow \frac{E}{\hbar}t - \frac{e^*}{\hbar} \int V dt, \quad e^* = 2e.$$

Для постійної різниці потенціалів “набігає” фаза  $-e^*Vt/\hbar$ , а тунельний струм

$$J = J_0 \sin \left( \delta - \frac{e^*V}{\hbar}t \right),$$

— нестационарний ефект Джозефсона<sup>2</sup>. Отже, бар'єр може генерувати випромінювання з частотою  $\omega = 2eV/\hbar$ . Прецизійні вимірювання частоти та різниці потенціалів дали змогу визначити фундаментальну константу  $e/\hbar$  з точністю, яка привела до узгодження теоретичних розрахунків й експериментальних вимірювань лембівського зсуву енергетичних рівнів атома водню з точністю до одинадцяти значущих цифр.

**Приклад 6. Тотожні частинки.** Тотожні частинки за однакових умов в усіх випадках поведуться однаково. Тому при перестановці цих частинок місцями ми не повинні помітити різниці:

$$|\psi(x_1, x_2)|^2 = |\psi(x_2, x_1)|^2,$$

$x_1, x_2$  — координати частинок. Ця умова значно слабша, ніж умова однозначності хвильової функції. Тут ми маємо дещо іншу ситуацію, ніж у попередніх прикладах, коли при обході по певному шляху ми повертали частинку у вихідну точку: тут ми переставляємо частинки. Отже, хвильова функція з переставленими частинками може відрізнитись від вихідної фазовим множником:

$$\psi(x_1, x_2) \rightarrow \psi(x_2, x_1) = e^{i\delta} \psi(x_1, x_2).$$

<sup>2</sup>Б. Д. Джозефсон зробив своє відкриття як студент-дипломник у Кембріджі (Нобелівська премія 1973 р. спільно з Л. Есакі та І. Живером — за дослідження тунельних ефектів у твердих тілах).

Повторна перестановка повертає все на свої місця:

$$\psi(x_2, x_1) \rightarrow \psi(x_1, x_2) = e^{i\delta} \psi(x_2, x_1) = e^{2i\delta} \psi(x_1, x_2).$$

З однозначності хвильової функції знаходимо, що  $2\delta = 2\pi n$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$  або  $\delta = \pi n$ . Таким чином, фазовий множник дорівнює  $(+1)$  для парних  $n$  і  $(-1)$  для непарних  $n$ :

$$\psi(x_2, x_1) = \pm \psi(x_1, x_2).$$

Симетрична хвильова функція описує бозе-частинки (бозони), а антисиметрична — фермі-частинки (ферміони). Цей “невинний” знак “ $\pm$ ”, що не змінює квадрата модуля хвильової функції, “тягне” за собою глибокі наслідки: властивості бозонів і ферміонів радикально відрізняються. Яскравим прикладом цього є рідкий  $^4\text{He}$ , який складається з бозе-частинок та рідкий  $^3\text{He}$ , атоми якого є фермі-частинками. Черговий раз переконуємось, що фундаментальною величиною є хвильова функція, а не квадрат її модуля.

На завершення цього параграфу обговоримо питання про зникнення інтерференційної картини для електронів, якщо за ними спостерігати або, іншими словами, визначати, через яку щілину проходить електрон. При вимірюванні положення електрона, скажімо, за допомогою фотонів біля щілини 1 у досліді 3 початкова фаза збивається і виникає випадкова фаза  $\theta$ , яка залежить від конкретного акту взаємодії електрона з фотоном:

$$\psi_1 \rightarrow e^{i\theta} \psi_1.$$

У результаті інтерференційний доданок у квантовомеханічному законі додавання ймовірностей “самоусереднюється” за цією випадковою фазою:

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos(\delta + \theta) d\theta = 0.$$

Отже, інтерференція зникає внаслідок багатократного накладання амплітуд із випадковими фазами, зникає і будь-яка містика щодо впливу спостережень на поведінку електронів.

### § 3. Принцип суперпозиції

Закон додавання амплітуд імовірностей є частковим випадком загального квантовомеханічного принципу суперпозиції:

Якщо квантовий об'єкт може знаходитись у станах з хвильовими функціями  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n, \dots$ , то він може знаходитись і в стані з хвильовою функцією

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + \dots + C_n\psi_n + \dots,$$

$C_1, C_2, \dots$  — комплексні числа.

Це є основний принцип квантової механіки. Зробимо до нього декілька зауважень у вигляді тверджень.

- 1°. Кількість членів у виразі для  $\psi$  може бути як скінченною, так і необмеженою.
- 2°. Якщо індекси, що нумерують стани, відрізняються один від одного безмежно мало, то замість суми будемо мати інтеграл:

$$\psi = \int C_f \psi_f df.$$

- 3°. Якщо функції  $\psi_1, \psi_2, \dots$  задовольняють деякі рівняння, то і  $\psi$  задовольняє ці рівняння.

Звідси випливає важливий наслідок принципу суперпозиції: всі рівняння, яким задовольняють хвильові функції в квантовій механіці, є лінійними рівняннями.

- 4°. Коефіцієнти  $C_1, C_2, \dots$  дають “вагу” станів  $\psi_1, \psi_2, \dots$  в повному стані  $\psi$ , тобто визначають міру участі станів  $\psi_1, \psi_2, \dots$  у формуванні  $\psi$ . Отже,  $|C_n|^2$  дорівнює ймовірності реалізації стану  $\psi_n$ , причому повна ймовірність

$$\sum_{n \geq 1} |C_n|^2 = 1.$$

- 5°. Якщо хвильову функцію домножити на довільне комплексне число, не рівне нулеві, то нова хвильова функція буде описувати той самий стан.

Найкраще проілюструвати дію принципу суперпозиції на конкретних прикладах.

**Приклад 1. Хвильовий пакет.** Розглянемо групу хвиль де Бройля з близькими значеннями імпульсів  $p = \hbar k$  біля значення  $p_0 = \hbar k_0$ . Нас цікавитиме одновимірний випадок, причому будемо вважати, що хвильовий вектор  $k$  змінюється неперервно в проміжку:  $k_0 - \Delta/2 \leq k \leq k_0 + \Delta/2$ ,  $\Delta \ll k_0$ . Суперпозиційний стан із хвильовою функцією

$$\psi(x, t) = \int_{k_0 - \Delta/2}^{k_0 + \Delta/2} dk C_k e^{i(kx - \omega_k t)}$$

будемо називати хвильовим пакетом. Не фіксуючи явно залежності частоти  $\omega_k$  від хвильового вектора  $k$  і з огляду на нерівність  $\Delta \ll k_0$ , скористаємось розкладом:

$$\omega_k = \omega_{k_0} + \left( \frac{d\omega_k}{dk} \right)_{k=k_0} (k - k_0) + \dots$$

Для коефіцієнтів  $C_k$  прийемо, що вони слабо залежать від  $k$  біля значення  $k = k_0$ :  $C_k \simeq C_{k_0}$ . У результаті отримуємо

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &\simeq C_{k_0} e^{i(k_0 x - \omega_{k_0} t)} \\ &\times \int_{k_0 - \Delta/2}^{k_0 + \Delta/2} \exp \{ i(k - k_0)x - i v(k - k_0)t \} dk \\ &= C_{k_0} e^{i(k_0 x - \omega_{k_0} t)} \frac{2 \sin \left[ (x - vt) \frac{\Delta}{2} \right]}{(x - vt)}. \end{aligned}$$

Тут введено позначення

$$v = \left( \frac{d\omega_k}{dk} \right)_{k=k_0}.$$

З умови нормування

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

знаходимо

$$\int_{-\infty}^{\infty} |C_{k_0}|^2 \frac{4 \sin^2 \left[ (x - vt) \frac{\Delta}{2} \right]}{(x - vt)^2} dx$$

$$= 4 |C_{k_0}|^2 \frac{\Delta}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 y}{y^2} dy = |C_{k_0}|^2 2\pi \Delta = 1.$$

Отже, стала нормування

$$C_{k_0} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta}}.$$

Остаточно хвильовий пакет

$$\psi(x, t) = \sqrt{\frac{2}{\pi\Delta}} e^{i(k_0 x - \omega_{k_0} t)} \frac{\sin \left[ (x - vt) \frac{\Delta}{2} \right]}{(x - vt)}.$$

Графік функції  $|\psi(x, t)|^2$  зображений на рис. 10.

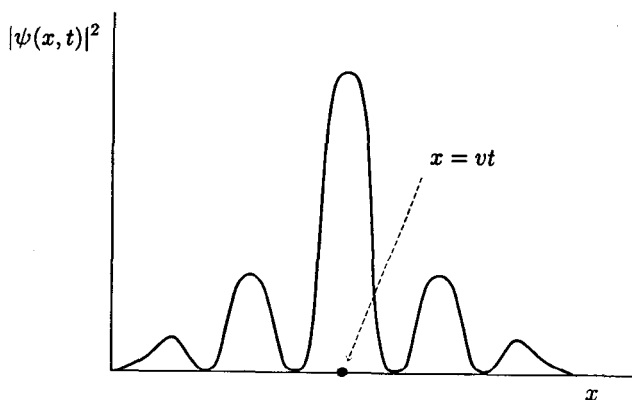


Рис. 10. Хвильовий пакет.



Отже, ймовірність перебування частинки, що описується хвильовим пакетом, є найбільшою в околі його центра

$$x - vt = 0.$$

У зв'язку з цим були спроби трактувати хвильовий пакет як розподіл густини, наприклад, електрона в просторі за законом  $|\psi(x, t)|^2$ . Справді, центр хвильового пакета пересувається у просторі з груповою швидкістю  $v = (d\omega_k/dk)_{k=k_0}$ . Для вільної частинки

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \omega_k = \frac{\hbar k^2}{2m},$$

$$v = \left( \frac{d\omega_k}{dk} \right)_{k=k_0} = \frac{\hbar k_0}{m} = \frac{p_0}{m}.$$

Отже, групова швидкість хвиль збігається зі швидкістю частинки.

Таким чином, центр хвильового пакета рухається рівномірно за класичним законом зі швидкістю, що дорівнює класичній швидкості частинки:

$$x = \frac{p_0}{m} t.$$

Однак такий “наочний” опис стану частинки хвильовим пакетом виявляється неадекватним у квантовій механіці. Хвильовий пакет, як буде показано пізніше на основі точних рівнянь, розпливається з часом. Це зрозуміло, тому що хвилі де Бройля мають дисперсію: фазова швидкість дорівнює  $\omega/k$  і залежить від довжини хвилі  $\lambda = 2\pi/k$ . Зауважимо, що електромагнітні хвилі у вакуумі дисперсії не мають. Наприклад, якщо електрон локалізувати в області  $\sim 1 \text{ \AA}$ , то через одну секунду він “розпливеться” на область з лінійними розмірами  $\sim 1000 \text{ км}$ ! Тут ми не вловили цього “розпливання” внаслідок розкладів величин  $\omega_k$  та  $C_k$ . Взагалі, хвильовий пакет — це є добуток плоскої хвилі на функцію  $\varphi(x, t)$ , що в певний момент часу локалізована у просторі:

$$\psi(x, t) = e^{-(i/\hbar)Et + (i/\hbar)p_x x} \varphi(x, t).$$

**Приклад 2. Молекулярний йон водню  $\text{H}_2^+$ .** Ця система складається з двох протонів, між якими рухається електрон (рис. 11).

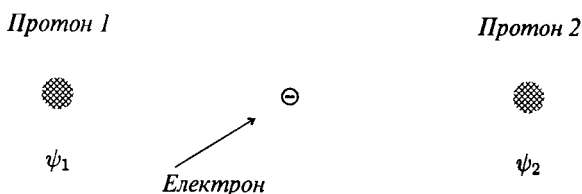


Рис. 11. Молекулярний йон водню.

Нехай  $\psi_1$  — це хвильова функція електрона на протоні 1 при відсутності протона 2, а  $E_0$  — його енергія. На протоні 2, коли відсутній протон 1, відповідно маємо хвильову функцію  $\psi_2$  і енергію, очевидно, також  $E_0$ . Коли ми запускаємо в гру обидва протони, то електрон реалізує суперпозиційний стан

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2.$$

З умов симетрії випливає, що

$$|C_1|^2 = |C_2|^2,$$

а з умови нормування

$$|C_1|^2 + |C_2|^2 = 1.$$

З цих рівнянь, обмежуючись дійсними розв'язками, знаходимо

$$C_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad C_2 = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Решта розв'язків, відповідно до пункту 5° зауважень до принципу суперпозиції, описують той самий стан. Таким чином, ми отримуємо два розв'язки:

$$\psi_I = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_2),$$

$$\psi_{II} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_2).$$

Якщо  $\Omega$  — частота “перескоків” електрона між протонами, то виявляється, що відповідні значення енергії (див. рис. 12)

$$E_I = E_0 - \hbar\Omega,$$

$$E_{II} = E_0 + \hbar\Omega.$$

Величину  $A = \hbar\Omega$  називають обмінною енергією.

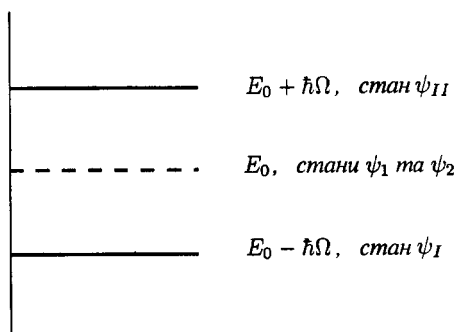


Рис. 12. Енергетичні рівні  $H_2^+$ .

Реалізується стан з мінімальною енергією, тобто стан із симетричною хвильовою функцією  $\psi_I$ . У цьому стані маємо молекулярний йон водню. З умов симетрії випливає, що посередині між протонами  $\psi_1 = \psi_2$ . У цій точці  $\psi_I = \sqrt{2}\psi_1$ , і ймовірність перебування електрона в ній  $|\psi_I|^2 = 2|\psi_1|^2$  є максимальною. Отже, електрон у стані  $\psi_I$  знаходиться переважно між протонами й екранує їхні заряди. У результаті протони, хоч і слабо, але притягуються, утворюючи зв'язаний стан  $H_2^+$  з виграшем енергії величиною  $A$ . У стані  $\psi_{II}$  для точки, що лежить посередині між протонами, маємо  $\psi_{II} = 0$ . Це означає, що електрон здебільшого перебуває поза цією областю, тобто ймовірність знаходження електрона в цій точці дорівнює нулеві. Отже, між протонами немає екрануючого заряду, кулонівське відштовхування розводять їх і робить

систему нестабільною. У цьому стані програємо в енергії на величину  $A$ . Маємо зв'язок між принципом суперпозиції та принципом мінімальності енергії при утворенні стабільних систем.

Як приклад систем з двома станами в теорії сильних взаємодій наведемо обмін  $\pi$ -мезонами між нуклонами, що приводить до зв'язаного стану нуклонів у ядрі, а також обмін глюонами між кварками, який приводить до зв'язаного стану і утворення адронів.

**Приклад 3. Етилен.** Розглянемо молекулу етилену  $C_2H_4$ , у якій атоми вуглецю зв'язані подвійним зв'язком (див. рис. 13).

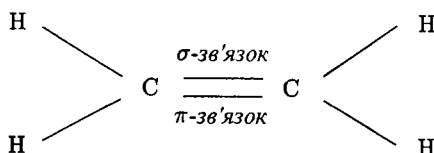


Рис. 13. Молекула  $C_2H_4$ .

Один із подвійних зв'язків, так званий  $\pi$ -зв'язок, є “рухливим”, на ньому є два електрони з протилежно напрямленими спінами. Саме цей зв'язок ми і візьмемо до уваги. Інший,  $\sigma$ -зв'язок, що сильно зв'язує електрони, тут, з погляду принципу суперпозиції, нас не цікавитиме. Ми також не будемо брати до уваги ефекти міжелектронної взаємодії. Якщо на  $\pi$ -зв'язок помістити один електрон, то він може розташуватись або біля першого атома вуглецю з хвильовою функцією  $\psi_1$ , або біля другого з хвильовою функцією  $\psi_2$ . Насправді, електрон реалізує обидві можливості одночасно, тобто, як і в прикладі 2, маємо суперпозиційну хвильову функцію, для якої отримаємо два розв'язки  $\psi_I$  та  $\psi_{II}$  з енергіями  $E_I$  та  $E_{II}$ . І в цьому випадку реалізується суперпозиційний стан, коли на енергетичний рівень  $E_I = E_0 - A$  “сідають” два електрони з протилежними спінами. Тут  $E_0$  — енергія, що відповідає станам  $\psi_1$ ,  $\psi_2$ ;  $A = \hbar\Omega$ ,  $\Omega$  — частота перескоків електрона між атомами вуглецю.

**Приклад 4. Маса частинки в нерелятивістській квантовій механіці.** У нерелятивістській квантовій механіці не існує станів, які є суперпозицією станів частинок з різними масами (теорема В. Барґмана, 1954 р.). Справді, згідно з принципом відносності Галілея, закони фізики у всіх інерціальних системах відліку є однаковими. Це означає, що хвильові функції у системах відліку  $K$  та  $K'$  ( $K'$  рухається відносно  $K$  зі швидкістю  $\mathbf{v}$ ) можуть відрізнятися хіба що фазовим множником. Для вільного руху частинки масою  $m$  маємо:

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

$$\psi' = C \exp \left( -\frac{i}{\hbar} E' t' + \frac{i}{\hbar} \mathbf{p}' \mathbf{r}' \right),$$

нештриховані величини відносяться до системи  $K$ , штриховані — до  $K'$ . Вони пов'язані перетвореннями Галілея

$$t = t', \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}' + \mathbf{v} t'$$

і відповідними перетвореннями для імпульсу та енергії:

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}' + m \mathbf{v}, \quad E = E' + \mathbf{v} \mathbf{p}' + \frac{m v^2}{2}.$$

Легко показати, що

$$\psi = e^{i\delta} \psi',$$

де фаза

$$\delta = \frac{m \mathbf{v}}{2 \hbar} (\mathbf{r} + \mathbf{r}').$$

Якщо ми маємо лінійну суперпозицію станів частинок із різними масами  $m_1$  та  $m_2$  в системі відліку  $K$ ,

$$\psi = C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2,$$

то у системі відліку  $K'$

$$\psi' = C_1 e^{i\delta_1} \psi_1' + C_2 e^{i\delta_2} \psi_2',$$

індекси у величин  $\delta_1$  та  $\delta_2$  позначають різні маси у виразі для  $\delta$ . Отже,  $\psi$  та  $\psi'$  відрізнятимуться лише фазовим множником за умови, що  $m_1 = m_2$ ; якщо ж  $m_1 \neq m_2$ , то  $\psi$  та  $\psi'$  — фізично

різні стани, а це суперечить принципу відносності Галілея. Таким чином, маса частинки в нерелятивістській теорії — величина фіксована.

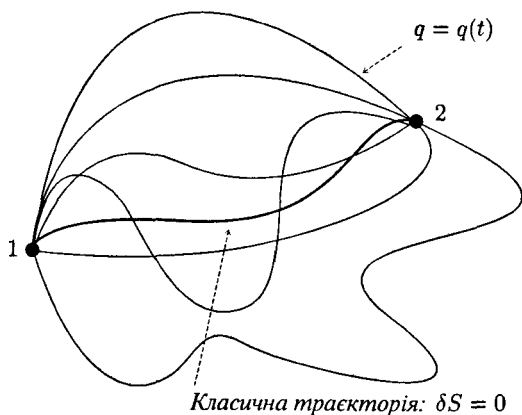


Рис. 14. Можливі траєкторії руху частинки.

У релятивістській теорії така суперпозиція є можливою тому, що величина  $p_\mu x^\mu = Et - \mathbf{p}\mathbf{r} = \text{inv}$  є скалярним добутком 4-векторів координати та імпульсу і при перетвореннях Лоренца є інваріантою. Отже, при переході від  $K$  до  $K'$  функція  $\psi = \psi'$  без додаткової фази. Як приклад такої суперпозиції можна навести систему  $K^0$  та  $\bar{K}^0$  мезонів, які є суперпозиційним станом  $K_L^0$  та  $K_S^0$  мезонів, що мають різні маси ( $\Delta m \simeq 3.6 \cdot 10^{-6} \text{ eV}$ ). Приклад цікавий тим, що у розпадах довгоживучого  $K_L^0$  мезона на  $\pi^+ + \pi^-$  та  $\pi^0 + \pi^0$  мезони ( $2\pi$ -канал) маємо єдиний, поки що спостережуваний випадок порушення  $CP$ -інваріантності. Другий приклад — це осциляція сонячних нейтрино: кількість нейтрино, що реєструється на Землі, становить приблизно  $1/3$  від того, що вимагає теорія циклів ядерних реакцій на Сонці. Припускається, що стани нейтрино — це суперпозиційні стани електронного нейтрино  $\nu_e$ , мюонного нейтрино  $\nu_\mu$  та тау-нейтрино  $\nu_\tau$  і на шляху від Сонця (особливо в його надрах) до Землі відбуваються взаємні перетворення нейтрино за умови, що їх маси спокою

не дорівнюють нулеві. Прилад реєструє один тип нейтрино, наприклад,  $\nu_e$ .

У 1998 році питання нейтринних осциляцій знайшло, здається, відповідь в експерименті групи японських і американських фізиків з реєстрації нейтрино, народжених в атмосфері Землі. Ідея експерименту проста. Якщо нейтрино народжуються рівномірно по всій поверхні атмосфери, то народжені “над головою” експериментатора проходять коротший шлях до детектора на поверхні Землі, ніж ті, що приходять з будь-якого іншого напрямку. Найбільший шлях проходять нейтрино, народжені з другого боку Землі “під ногами” експериментатора. Звідси випливає, що якщо є такі осциляції, то повинна спостерігатись кутова залежність кількості зареєстрованих нейтрино. Саме це і виявив експеримент.

**Приклад 5. Перехід до класичної механіки.** Розглянемо рух частинки з точки 1 до точки 2 (див. рис. 14).

Згідно з принципом суперпозиції, амплітуда ймовірності потрапляння частинки з точки 1 у точку 2

$$K(2,1) \sim \sum \left( \begin{array}{l} \text{амплітуда ймовірності переходу} \\ \text{по певній траєкторії } q = q(t) \end{array} \right).$$

Тут підсумовування відбувається за всіма траєкторіями, що сполучають точку 1 з точкою 2. Виявляється, що амплітуда переходу по певній траєкторії  $\sim e^{iS/\hbar}$ , де  $S = \int_1^2 L dt$  — класична дія. Це вперше зауважив П. А. М. Дірак, а остаточно встановив та розвинув цю ідею Р. Фейнман. Отже, частинка потрапляє з точки 1 до точки 2, випробовуючи всі можливі траєкторії, — це той самий рецепт, що ми мали для підрахунку ймовірностей при дифракції електрона на двох щілинах.

Чому ж у класичній механіці частинка рухається по одній траєкторії? Ми це знаємо і щодня спостерігаємо візуально! Уся тонкість полягає в тому, що стала Планка  $\hbar \sim 10^{-27}$  г·см<sup>2</sup>/сек, а дія у класичній механіці  $S \sim 1$  г·см<sup>2</sup>/сек, тобто  $S/\hbar \sim 10^{27}$  — це дуже велике число, фактично ми маємо справу з прикладом “фізичної безмежності”,  $S/\hbar \rightarrow \infty$ . Тому функція  $e^{iS/\hbar}$  є швидко осцилюючою функцією при переході від однієї траєкторії до іншої, причому траєкторія  $\bar{q} = q + \delta q$ , що є безмежно близькою

до траєкторії  $q$ , дає лише зміну знака  $e^{i\delta S/\hbar}$  амплітуди. У результаті, внески сусідніх траєкторій у  $K(2,1)$  взаємно “гасяться”. Є лише одна траєкторія, що визначається з умови  $\delta S = 0$ , сусіди якої не дають цієї зміни знака саме тому, що  $\delta S = 0$ . Умова  $\delta S = 0$  є не що інше, як варіаційний принцип найменшої дії, з якого випливають класичні рівняння руху частинки та її оптимальна траєкторія. Таким чином, маємо зв’язок принципу суперпозиції та принципу найменшої дії. Мабуть, ці принципи самі собою є наслідками глибокої симетрії Всесвіту.

**Приклад 6. Полярони, екситони, магнони.** Розглянемо рух електрона в йонному кристалі (наприклад, NaCl). Нехай  $\psi_n$  — хвильова функція електрона на йоні з номером  $n$ . Реалізується суперпозиційний стан електрона

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + \dots + C_n\psi_n + \dots,$$

тобто електрон колективізується йонами. Така квазічастинка, електрон пліус поляризована ним кристалічна ґратка, називається “полярон”.

Нехай у молекулярному кристалі (типу  $O_2$ ) збуджена молекула під номером  $n$ , стан якої описується хвильовою функцією  $\psi_n$ . Унаслідок диполь–дипольної взаємодії це збудження мандрує по кристалу, стан якого описується також суперпозиційною функцією, записаною вище. Такий збуджений стан кристала називають екситоном.

Основний стан феромагнітного кристала відповідає орієнтації в одному напрямку власних магнітних моментів атомів. Якщо на  $n$ -тому атомі перевернути магнітний момент і описувати такий збуджений стан кристала хвильовою функцією  $\psi_n$ , то реалізується стан  $\psi$ , що є лінійною суперпозицією станів  $\psi_1, \psi_2, \dots$ . Цей суперпозиційний стан  $\psi$  описує поширення перевороту магнітного моменту з назвою “магنون”.

**Приклад 7. Явище биття.** Цікаво розглянути часову залежність імовірності перебування частинки в тому чи іншому стані, між якими можливі переходи — квантовомеханічне явище биття. Прикладом є молекула аміаку  $NH_3$ , яка має форму піраміди. Азот у ній може знаходитись з одного або з іншого боку площини атомів водню (з усіх можливих станів молекули нас цікавлять саме ці). Внаслідок цього енергія може набувати два значення:



$E_0 - A$  та  $E_0 + A$ , де  $A$  — обмінна енергія. Причому амплітуди  $C_1$ ,  $C_2$  ймовірностей того, що азот перебуває, відповідно, у станах  $\psi_1$ ,  $\psi_2$ , залежать від часу суперпозиційно,

$$C_1 = \frac{1}{2}e^{-\frac{i}{\hbar}(E_0-A)t} + \frac{1}{2}e^{-\frac{i}{\hbar}(E_0+A)t},$$

$$C_2 = \frac{1}{2}e^{-\frac{i}{\hbar}(E_0-A)t} - \frac{1}{2}e^{-\frac{i}{\hbar}(E_0+A)t}.$$

а самі ймовірності

$$|C_1|^2 = \cos^2 \Omega t, \quad |C_2|^2 = \sin^2 \Omega t,$$

де  $\Omega = A/\hbar$  — частота “перетікання” ймовірності зі стану  $\psi_1$  у стан  $\psi_2$ . Якщо в момент часу  $t = 0$  атом азоту є у стані  $\psi_1$ , то через час  $T = \pi/(2\Omega)$  він “пробереться” у стан  $\psi_2$ .

Такі ж перетворення відбуваються в системах  $K^0$ - та  $\bar{K}^0$ -мезонів; це також стосується проблеми сонячних нейтрино — приклади, які ми розглянули вище.

Цікаво навести приклад явища биття з класичної фізики, а саме з музичної акустики. Скрипкова група інструментів має добре відомий недолік — так званий “вовчий тон”. Тобто є одна нота в інструмента (високої якості), якій важко надати тривале стійке звучання: вона стрибком змінюється за тембром то до низьких, то до високих гармонік. Виявляється, що на цій “вовчій ноті” основний тон коливань струни майже збігається з резонансною частотою корпусу. Енергія при цьому з частотою биття переходить від струни до корпусу (струна звучить тоді на другій гармоніці — оскільки смичок рухається) і навпаки. Це явище експериментально дослідив індійський фізик Ч. Раман (1918 р.), спостерігаючи одночасно коливання струни та корпусу<sup>3</sup>.

**Парадокс із котом Шредингера.** Велику роль у пізнанні мікросвіту мали дискусії між ученими, які створили квантову теорію або відіграли важливу роль у її розвитку. Кожен із цих великих людей так і не досягнув того “добротного” розуміння квантової механіки, на яке нас штовхає повсякденний досвід. Вони по-різному висловлювали своє незадоволення та здивування з приводу того, якої форми вешті-решт набула квантова механіка.

<sup>3</sup>Ч. Раман, як відомо, у 1930 році отримав Нобелівську премію за відкриття явища комбінаційного розсіювання світла.

Ці дискусії породжували різні парадокси. Для ілюстрації атмосфери, у якій велись дискусії, наведемо тут лише два з багатьох парадоксів.

Запропонований Е. Шредингером парадокс полягає ось у чому. Всередині ящика, стінки якого не пропускають ні світла, ні звуку, знаходиться кіт. У ящику є отвір, що може бути відкритий на час, необхідний для пропускання одного фотона. На шляху фотона в ящику є напівпосріблене дзеркало, що з імовірністю  $1/2$  відбиває фотон і з імовірністю  $1/2$  пропускає його. Якщо фотон проходить через дзеркало, то він приводить у дію пристрій (рушниця, ампула з синильною кислотою, ...), який позбавляє kota життя. Якщо фотон відбивається від дзеркала, то нічого не відбувається. Вважається, що фотон перебуває в суперпозиційному стані: “пройшов через дзеркало” та “відбився від дзеркала”. Відповідно до цього і кіт знаходиться у суперпозиційному стані — між живим та мертвим:

$$|\text{стан kota}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\text{живий кіт}\rangle + |\text{мертвий кіт}\rangle \},$$

де замість  $\psi$  ми ввели дужки  $| \rangle$ , що позначають амплітуду стану. Суть парадоксу полягає в тому, що після потрапляння фотона в ящик стан kota є недетермінованим, тобто таким, що принципово немає певного значення. Насправді, недетермінованість і зникає саме в момент взаємодії фотона з дзеркалом.

**Парадокс де Бройля.** У Парижі знаходиться закритий ящик. У ньому знаходиться одна частинка, яка дзеркально відбивається від стінок. У ящик вставляється перегородка також із дзеркально відбиваючими стінками, яка ділить його на два рівних ящики, що відокремлюються. Один з них відправляють до Львова, а другий залишають у Парижі. У якому з ящиків знаходиться частинка, повністю не детерміновано: це не означає, що частинка десь є, а нам просто невідомо де. Це означає, що не існує певного місця знаходження частинки, тобто немає сенсу запитувати, де ж все-таки вона є. У Львові ставиться експеримент з виявлення частинки. Парадокс полягає в тому, що результат експерименту у Львові миттєво впливає на ситуацію в Парижі, тобто детермінованість миттєво поширюється до Парижа (безвідносно до того, чи є про це інформація у Парижі, чи її там немає).

## § 4. Хвильова функція вільної частинки

На основі гіпотези де Бройля ми встановили, що хвильовою функцією вільної частинки є плоска хвиля. У цьому параграфі ми детально розглянемо умови нормування плоских хвиль та їхні властивості. Розгляд будемо вести як для випадку обмеженого об'єму простору, так і для необмеженого об'єму простору, у якому рухається частинка.

Почнемо з одновимірного випадку, коли

$$\psi(x, t) = Ce^{i(kx - \omega t)},$$

де хвильовий вектор та частота пов'язані з імпульсом та енергією частинки:

$$k = p/\hbar, \quad \omega = E/\hbar.$$

Розглядаємо нерелятивістський випадок, коли енергія вільної частинки

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

Оскільки частинка вільна, то енергія та імпульс зберігаються і мають певні значення  $p = \text{const}$ ,  $E = \text{const}$ . Координата частинки  $x$  повністю невизначена: всі положення є рівномірними,

$$|\psi(x, t)|^2 = |C|^2 = \text{const}.$$

Розіб'ємо простір, у якому рухається частинка, на рівні об'єми (ящики) величиною  $L$ , і нехай рух частинки в області  $-L/2 \leq x \leq L/2$  повторюється у всіх решта областях (див. рис. 15).

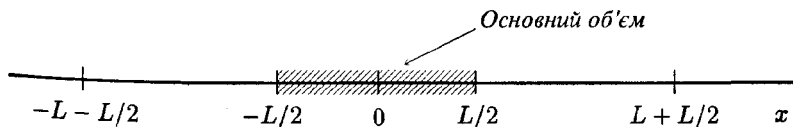


Рис. 15. Розбиття простору на ящики об'ємом  $L$ .

Тобто, якщо частинка переходить у сусідню область, то вона поводить ся так само, як і в попередній. Це означає, що ми накладаємо на хвильову функцію граничні умови періодичності

$$\psi(x, t) = \psi(x + L, t).$$

Ми накладаємо цю умову лише для зручності математичного опису. Хоча, взагалі кажучи, і насправді частинка рухається в деякому обмеженому об'ємі простору, який є значно більшим, ніж характерні атомні масштаби, наприклад, це є лабораторія, у якій проводять досліди. Нас цікавлять властивості частинки як такої, а не її властивості, пов'язані з поверхневими ефектами, тобто наявністю стін у лабораторії. Тому невизначена величина об'єму  $L$  повинна бути достатньо великою, щоб забезпечити її "фізичну безмежність". При таких розрахунках ми завжди маємо на увазі, що  $L \rightarrow \infty$ . Зрозуміло, що під час обчислення, наприклад, перерізів розсіяння частинок чи будь-якої іншої спостережувальної величини довжина  $L$  повинна випасти з остаточних формул. Зауважимо, що ми не можемо замінити граничні умови періодичності на умови  $\psi(0) = \psi(L) = 0$  — це інша задача: частинка, яка рухається в потенціальній ямі з безмежно високими стінками.

З граничної умови періодичності з урахуванням явного вигляду хвильової функції знаходимо:

$$e^{ikx} = e^{ik(x+L)}, \text{ або } e^{ikL} = 1,$$

отже,

$$kL = 2\pi n, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Таким чином, імпульс й енергія квантуються:

$$k = \frac{2\pi}{L}n, \quad p = \hbar k = \frac{2\pi\hbar}{L}n, \quad E = \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2}n^2.$$

Умова нормування

$$\int_{-L/2}^{+L/2} |\psi(x, t)|^2 dx = 1$$

дає

$$|C|^2 L = 1, \quad C = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i\alpha},$$

де  $\alpha$  — довільний фазовий множник. Хвильова функція визначається з точністю до довільного фазового множника, який не впливає на фізичні висновки — ця неоднозначність є принциповою і її не можна усунути. Отже, оскільки  $\alpha$  не входить в остаточні результати, тому покладемо  $\alpha = 0$ .

Таким чином, нормована хвильова функція вільної частинки

$$\psi(x, t) \equiv \psi_k(x, t) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i(kx - \omega t)},$$

де  $k$  — вказує значення імпульсу (індекс стану).

У тривимірному випадку об'єм періодичності вибираємо у формі паралелепіпеда з ребрами  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  вздовж осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$  та величиною

$$V = L_1 L_2 L_3.$$

Хвильова функція

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{L_1}} e^{i(k_1 x - \omega_1 t)} \frac{1}{\sqrt{L_2}} e^{i(k_2 y - \omega_2 t)} \frac{1}{\sqrt{L_3}} e^{i(k_3 z - \omega_3 t)},$$

хвильовий вектор

$$\mathbf{k} = i k_1 + j k_2 + k k_3,$$

причому компоненти

$$k_j = \frac{2\pi}{L_j} n_j, \quad n_j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad j = 1, 2, 3,$$

імпульс  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ , а частоти  $\omega_j = \hbar k_j^2 / 2m$ . Таким чином, нормована хвильова функція вільної частинки, що рухається в об'ємі  $V$

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)},$$

$$\omega = \frac{\hbar}{2m} (k_1^2 + k_2^2 + k_3^2) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} / \hbar.$$

Переходимо до вивчення властивостей плоских хвиль. Надалі розглядаємо стаціонарний випадок, опускаючи часовий множник:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}.$$

Розглянемо інтеграл

$$\begin{aligned}\int_{-L/2}^{L/2} \psi_{k'}^*(x) \psi_k(x) dx &= \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} e^{-ik'x + ikx} dx \\ &= \frac{1}{L} \frac{e^{i(k-k')L/2} - e^{-i(k-k')L/2}}{i(k-k')} \\ &= e^{-i\pi(n-n')} \frac{e^{2i\pi(n-n')} - 1}{2i\pi(n-n')} = \begin{cases} 0, & n \neq n', \\ 1, & n = n'. \end{cases}\end{aligned}$$

Отже,

$$\int_{-L/2}^{L/2} \psi_{k'}^*(x) \psi_k(x) dx = \delta_{k',k},$$

де  $\delta_{k',k}$  — символ Кронекера. Узагальнення на тривимірний випадок очевидне:

$$\int \psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'},$$

$$\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = \delta_{k_1,k'_1} \delta_{k_2,k'_2} \delta_{k_3,k'_3}.$$

З теорії рядів Фур'є добре відомо, що система функцій  $\{\dots, \psi_k(x), \dots\}$  є повною (або замкненою). Це означає, що довільна функція може бути зображена рядом:

$$\psi(x) = \sum_k C_k \psi_k(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} C_k \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx},$$

$$k = \frac{2\pi}{L} n.$$

Знайдемо коефіцієнти розкладу  $C_k$  через  $\psi(x)$ :

$$\int \psi_{k'}^*(x) \psi(x) dx = \sum_k C_k \int \psi_{k'}^*(x) \psi_k(x) dx = \sum_k C_k \delta_{k,k'} = C_{k'}.$$

Таким чином,

$$C_{k'} = \int \psi_{k'}^*(x) \psi(x) dx.$$

Зміст  $C_k$ : згідно з принципом суперпозиції,  $|C_k|^2$  дорівнює імовірності того, що частинка має імпульс  $p = \hbar k$ . Отже,  $C_k$  дорівнює хвильовій функції частинки, яка має своїм аргументом можливі значення імпульсу  $\hbar k$ . Ця хвильова функція еквівалентна  $\psi(x)$ .

Нехай  $\psi(x)$  — хвильова функція вільної частинки з імпульсом  $p_0 = \hbar k_0$

$$\psi(x) = \psi_{k_0}(x),$$

$$C_k = \int \psi_k^*(x) \psi_{k_0}(x) dx = \delta_{k, k_0},$$

$$|C_k|^2 = \delta_{k, k_0} = \begin{cases} 0, & k \neq k_0, \\ 1, & k = k_0 \end{cases}$$

— тобто, як і повинно бути, для вільної частинки імовірність мати імпульс  $\hbar k$  дорівнює одиниці для  $k = k_0$  і дорівнює нулеві для всіх решти значень  $k$ .

Функції  $C_k$  повинні задовольняти умову нормування

$$\sum_k |C_k|^2 = 1.$$

Перевіримо:

$$\begin{aligned} 1 &= \sum_k C_k^* C_k = \sum_k \int \psi_k(x) \psi^*(x) dx \int \psi_k^*(x') \psi(x') dx' \\ &= \int dx \int dx' \psi^*(x) \psi(x') \sum_k \psi_k^*(x') \psi_k(x), \end{aligned}$$

тут

$$\sum_k \psi_k^*(x') \psi_k(x) = \frac{1}{L} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{(2\pi i/L)n(x-x')} = \delta(x - x')$$

— дельта-функція Дірака.

За означенням  $\delta$ -функції

$$\int_a^b f(x)\delta(x-x')dx = f(x'), \quad a < x' < b.$$

Тому, продовжуючи рівність, маємо

$$\sum_k |C_k|^2 = \int dx \int dx' \psi^*(x) \psi(x') \delta(x-x') = \int dx |\psi(x)|^2 = 1.$$

Отже, умова нормування задовольняється.

Покажемо тепер, що ми справді маємо справу з  $\delta$ -функцією:

$$\begin{aligned} \delta(x) &= \frac{1}{L} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{(2\pi i/L)nx} \\ &= \frac{1}{L} \lim_{N \rightarrow \infty} \left\{ \sum_{n=0}^N e^{(2\pi i/L)nx} + \sum_{n=0}^N e^{(-2\pi i/L)nx} - 1 \right\} \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{L} \left\{ \frac{1 - e^{(2\pi i/L)(N+1)x}}{1 - e^{(2\pi i/L)x}} + \text{к.с.} - 1 \right\} \\ &= \frac{1}{L} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sin[(\pi/L)(2N+1)x]}{\sin[(\pi/L)x]}. \end{aligned}$$

Далі, якщо  $f(x)$  — “хороша” функція<sup>4</sup>, то

$$\begin{aligned} &\int_{-a}^b f(x) \frac{1}{L} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sin[(\pi/L)(2N+1)x]}{\sin[(\pi/L)x]} dx \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \int_{-a}^b f(x) \frac{1}{L} \frac{\sin[(\pi/L)(2N+1)x]}{\sin[(\pi/L)x]} dx \\ &= \left\{ \text{йде заміна } (\pi/L)(2N+1)x = \xi \right\} \end{aligned}$$

<sup>4</sup>Термін “хороша”, або “цивілізована”, функція означає, що вона сама та її похідні (хоча й не усі) є неперервними.



$$\begin{aligned}
&= \lim_{N \rightarrow \infty} \int_{-(\pi/L)(2N+1)a}^{(\pi/L)(2N+1)b} f\left(\xi \frac{L}{\pi(2N+1)}\right) \frac{\sin \xi}{\pi \sin[\xi/(2N+1)]} \frac{d\xi}{(2N+1)} \\
&= f(0) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin \xi}{\pi \xi} d\xi = f(0),
\end{aligned}$$

тому, що

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin \xi}{\pi \xi} d\xi = 1.$$

Це і доводить твердження, що

$$\delta(x) = \frac{1}{L} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp(2\pi i n x / L)$$

і також, що

$$\sum_k \psi_k^*(x') \psi_k(x) = \delta(x - x').$$

Узагальнення на тривимірний випадок:

$$\sum_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'),$$

де скорочено позначено

$$\sum_{\mathbf{k}} \equiv \sum_{k_1} \sum_{k_2} \sum_{k_3} \equiv \sum_{n_1=-\infty}^{+\infty} \sum_{n_2=-\infty}^{+\infty} \sum_{n_3=-\infty}^{+\infty},$$

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \delta(x - x') \delta(y - y') \delta(z - z').$$

Розглянемо тепер хвильову функцію вільної частинки, що рухається в необмеженому об'ємі. Почнемо з розгляду одновимірного випадку

$$\psi(x, t) = C e^{i(kx - \omega t)},$$

$k$  — неперервна величина тому, що немає граничних умов, які квантують імпульс. Надалі зосередимо увагу на просторовій

змінний, опускаючи час  $t$  (для фіксованого часу  $\omega t = \text{const}$  — довільний фазовий множник). Отже,

$$\psi_k(x) = C e^{ikx}.$$

Умова нормування не має змісту:

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

Розглянемо вираз

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{k'}^*(x) \psi_k(x) dx &= \lim_{L \rightarrow \infty} \int_{-L}^{+L} \psi_{k'}^*(x) \psi_k(x) dx \\ &= \lim_{L \rightarrow \infty} |C|^2 \int_{-L}^{+L} e^{i(k-k')x} dx \\ &= |C|^2 \lim_{L \rightarrow \infty} 2 \frac{\sin[(k-k')L]}{(k-k')} = 2\pi |C|^2 \delta(k-k'). \end{aligned}$$

Тут

$$\delta(k-k') = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{\sin[(k-k')L]}{\pi(k-k')}$$

— дельта-функція Дірака. Справді, для довільної функції  $f(k)$  (звичайно вона є “цивілізованою” і задовольняє всі потрібні нам умови) маємо

$$\begin{aligned} \lim_{L \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(k') \frac{\sin[(k-k')L]}{\pi(k-k')} dk' &= \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(k-k') f(k') dk' \\ &= \left\{ \text{заміна: } (k-k')L = \xi \right\} \\ &= \lim_{L \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f\left(k - \frac{\xi}{L}\right) \frac{\sin \xi}{\pi \xi} d\xi = f(k) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin \xi}{\pi \xi} d\xi = f(k), \end{aligned}$$

оскільки

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin \xi}{\pi \xi} d\xi = 1.$$

Отже,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(k - k') f(k') dk' = f(k)$$

— як і повинно бути за означенням  $\delta$ -функції.

Виберемо постійну нормування  $C = 1/\sqrt{2\pi}$  і отримаємо

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{k'}^*(x) \psi_k(x) dx = \delta(k - k')$$

— нормування на  $\delta$ -функцію від хвильових векторів

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx}.$$

А якщо в записі через імпульс  $p = \hbar k$ , то

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{p'}^*(x) \psi_p(x) dx = \delta(p - p'),$$

$$\psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar}$$

— хвильова функція, що нормується на  $\delta$ -функцію від імпульсів.

У зв'язку з повнотою системи функцій  $\{\psi_p(x)\}$  для “будь-якої” функції  $\psi(x)$  існує інтегральний розклад Фур'є

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} C(p) \psi_p(x) dp,$$

$$C(p) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_p^*(x) \psi(x) dx.$$

Величина  $|C(p)|^2$  — це густина ймовірності того, що частинка має імпульс в околі значення  $p$ .

**Приклад.** Знайти розподіл за імпульсами для гармонічного осцилятора з хвильовою функцією (основний стан гармонічного осцилятора)

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} e^{-x^2/2l^2}, \quad l = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$$

— амплітуда квантових коливань,  $m$  — маса осцилятора,  $\omega$  — частота,

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

Знаходимо амплітуду

$$\begin{aligned} C(p) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_p^*(x) \psi(x) dx = \left( \frac{m\omega}{\pi \hbar} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2\pi \hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ipx/\hbar - (1/2)x^2/l^2} dx \\ &= \frac{1}{(\pi \hbar m \omega)^{1/4}} \exp\left(-\frac{p^2}{2m\hbar\omega}\right). \end{aligned}$$

Ми скористались інтегралом:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2+bx} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{b^2/4a}.$$

За означенням, шукана функція розподілу

$$|C(p)|^2 = \frac{1}{\sqrt{\pi \hbar m \omega}} \exp\left(-\frac{p^2}{m\hbar\omega}\right).$$

Очевидно, повна ймовірність

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |C(p)|^2 dp = \frac{1}{\sqrt{\pi \hbar m \omega}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p^2}{m\hbar\omega}\right) dp = 1.$$

Узагальнення на тривимірний випадок випишемо без зайвих пояснень. Хвильова функція нормована на  $\delta$ -функцію від імпульсів:

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}}{(2\pi\hbar)^{3/2}},$$

$$\int \psi_{\mathbf{p}'}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}'),$$

$$\int \psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) d\mathbf{p} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

Для довільної функції  $\psi(\mathbf{r})$  маємо розклад

$$\psi(\mathbf{r}) = \int C(\mathbf{p}) \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) d\mathbf{p},$$

обернене перетворення

$$C(\mathbf{p}) = \int \psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Повернемось тепер до граничного переходу  $L \rightarrow \infty$  і розглянемо його детальніше. В одновимірному випадку маємо амплітуду

$$C(p) = \int_{-L/2}^{L/2} \psi(x) \psi_p^*(x) dx = \frac{1}{\sqrt{L}} \int_{-L/2}^{L/2} \psi(x) e^{-ipx/\hbar} dx.$$

Зосередимо увагу на величині

$$\sum_p |C(p)|^2 = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} |C(p)|^2,$$

до якої застосуємо формулу Ейлера-Маклорена (Див. Фихтенгольц Г. М. Курс дифференциального и интегрального исчисления. Т. II. М.: Наука, 1970. С. 540-544):

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} f(n) &= \int_0^{\infty} f(x) dx - \frac{1}{2} [f(\infty) - f(0)] + \frac{B_1}{2!} [f'(\infty) - f'(0)] \\ &- \frac{B_2}{4!} [f'''(\infty) - f'''(0)] + \dots, \end{aligned}$$

$B_k$  —  $k$ -те число Бернуллі ( $B_1 = 1/6$ ,  $B_2 = 1/30, \dots$ ). Ми не обговорюємо тут умов для функції  $f(n)$ , а зауважимо лише, що цей ряд, взагалі кажучи, є асимптотичним.

Отже, в нашому випадку

$$\sum_p |C(p)|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dn |C(p)|^2 + \dots = \frac{L}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp |C(p)|^2 + \dots,$$

$$p = \frac{2\pi\hbar}{L} n, \quad dn = \frac{L}{2\pi\hbar} dp.$$

У границі  $L \rightarrow \infty$  внесок другого доданка і решти, що позначені крапками, порівняно з першим є зникаюче малим. Тому “виживає” лише ведучий член, тобто перший. Отже, в границі  $L \rightarrow \infty$  підсумовування за хвильовими векторами замінюється інтегруванням за схемою:

$$\sum_k \rightarrow \frac{L}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk$$

або для імпульсів

$$\sum_p \rightarrow \frac{L}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp.$$

Відповідно до цього при  $L \rightarrow \infty$

$$\sum_p |C(p)|^2 \rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} dp \left| C(p) \sqrt{\frac{L}{2\pi\hbar}} \right|^2,$$

отже,

$$\begin{aligned} C(p) &\rightarrow C(p) \sqrt{\frac{L}{2\pi\hbar}} = \sqrt{\frac{L}{2\pi\hbar}} \frac{1}{\sqrt{L}} \int_{-L/2}^{L/2} e^{-ipx/\hbar} \psi(x) dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ipx/\hbar} \psi(x) dx, \end{aligned}$$

що ми і мали при розгляді руху частинок у необмеженому об'ємі простору. Відповідні заміни в тривимірному випадку мають вигляд

$$\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{k}, \quad \sum_{\mathbf{p}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{p}.$$

На завершення параграфа наведемо довідку про дельта-функцію Дірака.

Означення:

$$\int_a^b f(x) \delta(x - x_0) dx = \begin{cases} f(x_0), & a < x_0 < b, \\ 0, & a > x_0, x_0 > b. \end{cases}$$

Конкретні представлення:

$$1^\circ. \quad \delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} dk = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \cos kx dk.$$

$$2^\circ. \quad \delta(x) = \frac{1}{L} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{i \frac{2\pi n}{L} x} = \frac{1}{L} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \cos \frac{2\pi n}{L} x$$

$$= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{L} \frac{\sin \frac{\pi}{L} (2N+1)x}{\sin \frac{\pi}{L} x}.$$

$$3^\circ. \quad \delta(x) = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{\sin xL}{\pi x}.$$

$$4^\circ. \quad \delta(x) = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{x^2 + \gamma^2} = \frac{1}{\pi} \lim_{\gamma \rightarrow 0} \operatorname{Im} \frac{1}{x - i\gamma}.$$

$$5^\circ. \quad \delta(x) = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{\pi\alpha}} e^{-x^2/\alpha}.$$

$$6^\circ. \quad \delta(x) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 x\tau}{\pi \tau x^2}.$$

Властивості:

$$1^\circ. \quad \text{розмірність } \delta(x) = \text{розмірності } 1/x.$$

$$2^\circ. \quad \delta(x) = \delta(-x).$$

$$3^\circ. \quad x\delta(x) = 0.$$

$$4^\circ. \quad \int f(x)\delta'(x)dx = - \int \delta(x)f'(x)dx.$$

$$5^\circ. \quad \delta[f(x)] = \sum_{j \geq 1} \delta(x - x_j) / |f'(x_j)|,$$

$x_j$  — корені рівняння  $f(x_j) = 0$ .

$$6^\circ. \quad \delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x), \quad a = \text{const.}$$

## § 5. Середні значення координати та імпульсу

Введемо позначення для середніх значень: замість слів “середнє значення  $f$ ” будемо писати  $\langle f \rangle$  або  $\bar{f}$ . Далі виходимо з того, що величина  $|\psi(x)|^2 dx$  дорівнює ймовірності знаходження частинки в околі  $dx$  точки  $x$  (розглянемо одновимірний випадок). Тому, за означенням, середнє значення координати

$$\langle x \rangle = \int x |\psi(x)|^2 dx = \int \psi^*(x) x \psi(x) dx.$$

Інтегрування відбувається по всьому проміжку значень  $x$ : для частинки в обмеженому об’ємі  $x \in [-L/2, L/2]$ , а у випадку безмежного об’єму  $x \in (-\infty, +\infty)$ . Очевидно

$$\langle x^2 \rangle = \int x^2 |\psi(x)|^2 dx = \int \psi^*(x) x^2 \psi(x) dx$$

і взагалі для довільної функції  $U(x)$

$$\langle U(x) \rangle = \int \psi^*(x) U(x) \psi(x) dx.$$

Нехай тепер у цьому ж стані  $\psi(x)$  необхідно знайти середнє значення імпульсу частинки  $\langle p \rangle$ . Розкладемо  $\psi(x)$  у ряд за плоскими хвилями:

$$\psi(x) = \sum_p C(p) \psi_p(x),$$

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

$$\psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ipx/\hbar}.$$

Згідно з принципом суперпозиції, величина  $|C(p)|^2$  дорівнює ймовірності того, що частинка має імпульс  $p$ . Тому середнє значення імпульсу

$$\langle p \rangle = \sum_p p |C(p)|^2 = \sum_p C^*(p) p C(p).$$



Спробуємо тепер так записати вираз для середнього значення імпульсу, щоб не розраховувати величину  $C(p)$ , а знайти це середнє безпосередньо з  $\psi(x)$ . Скористаємось явним виглядом для коефіцієнтних функцій  $C(p)$ :

$$\langle p \rangle = \sum_p \left\{ \int dx' \psi_p(x') \psi^*(x') \right\} \left\{ \int dx p \psi_p^*(x) \psi(x) \right\}.$$

Розглянемо окремо другий інтеграл і виконаємо ряд простих перетворень:

$$\begin{aligned} \int dx p \psi_p^*(x) \psi(x) &= \int_{-L/2}^{+L/2} dx \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{L}} p \psi(x) \\ &= \int_{-L/2}^{+L/2} dx \psi(x) \left( -\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right) \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-ipx/\hbar} \\ &= \left\{ \text{інтегрування частинами} \right\} \\ &= -\frac{\hbar}{i\sqrt{L}} \left\{ \psi(L/2) e^{-i\pi n} - \psi(-L/2) e^{i\pi n} \right\} \\ &\quad + \frac{\hbar}{i} \int_{-L/2}^{+L/2} \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-ipx/\hbar} \frac{d\psi(x)}{dx} dx, \end{aligned}$$

де ми використали те, що  $p = \hbar k = 2\pi\hbar n/L$ ,  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$   
З граничних умов періодичності

$$\psi(x) = \psi(x + L)$$

при  $x = -L/2$  впливає, що

$$\psi(L/2) = \psi(-L/2),$$

і отже, вираз у фігурних дужках дорівнює нулеві. Тому

$$\int dx p \psi_p^*(x) \psi(x) = \int \psi_p^*(x) (-i\hbar) \frac{d\psi(x)}{dx} dx.$$

Тепер, повертаючись до середнього значення імпульсу, маємо:

$$\begin{aligned}\langle p \rangle &= \int dx \int dx' \psi^*(x') \sum_p \psi_p^*(x) \psi_p(x') \left( -i\hbar \frac{d\psi(x)}{dx} \right) \\ &= \int dx \int dx' \psi^*(x') (-i\hbar) \frac{d\psi(x)}{dx} \delta(x - x') \\ &= -i\hbar \int \psi^*(x) \frac{d\psi(x)}{dx} dx, \\ \langle p \rangle &= \int dx \psi^*(x) \left( -i\hbar \frac{d}{dx} \right) \psi(x).\end{aligned}$$

Введемо символічне позначення для операції похідної

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$$

і "обізваємо" цей оператор оператором імпульсу. Таким чином,

$$\langle p \rangle = \int dx \psi^*(x) \hat{p} \psi(x).$$

Формула подібна до середнього значення координати,

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

лише з тією різницею, що для  $\langle p \rangle$  маємо під інтегралом оператор диференціювання.

Аналогічно доводимо, що

$$\langle p^2 \rangle = \int dx \psi^*(x) \hat{p}^2 \psi(x),$$

де квадрат оператора імпульсу

$$\hat{p}^2 = \hat{p} \hat{p} = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2}.$$

Ми вже можемо розраховувати середнє значення кінетичної енергії частинки маси  $m$  у стані  $\psi$ :

$$\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \int dx \psi^*(x) \frac{\hat{p}^2}{2m} \psi(x) = \int dx \psi^*(x) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right) \psi(x),$$

де

$$\frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

— оператор кінетичної енергії.

Якщо частинка рухається в зовнішньому полі з потенціальною енергією  $U(x)$ , то середнє значення повної енергії  $E$  в стані  $\psi$  дорівнює сумі середніх значень кінетичної та потенціальної енергій:

$$E = \int \psi^*(x) \frac{\hat{p}^2}{2m} \psi(x) dx + \int \psi^*(x) U(x) \psi(x) dx,$$

або

$$E = \int \psi^*(x) \hat{H} \psi(x) dx,$$

де оператор повної енергії

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

Цей оператор називають також оператором Гамільтона, або просто гамільтоніаном.

Узагальнимо наші результати на тривимірний випадок. Середнє значення координати  $\mathbf{r}$  у стані  $\psi(\mathbf{r})$

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

для довільної функції  $U(\mathbf{r})$

$$\langle U(\mathbf{r}) \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r}) U(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Для середнього значення імпульсу  $\mathbf{p}$

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

де вектор оператора імпульсу

$$\hat{\mathbf{p}} = i\hat{p}_x + j\hat{p}_y + k\hat{p}_z; \quad \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z};$$

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla.$$

Оператор кінетичної енергії

$$\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right),$$

а гамільтоніан частинки з потенціальною енергією  $U(\mathbf{r})$

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

Таким чином, ми ввели поняття оператора імпульсу, операторів кінетичної та повної енергії частинки, які відіграють винятково важливу роль у квантовій теорії.

## § 6. Співвідношення невизначеностей Гайзенберга

У зв'язку з імовірнісною інтерпретацією хвильової функції та обчисленням середніх значень фізичних величин, зокрема таких, як координати та імпульси частинок, виникає задача розрахунку відхилень цих величин від середніх значень. Кількісною характеристикою таких відхилень є середньоквадратичні відхилення. У квантовій механіці, на відміну від того, що ми маємо у класичній теорії, ці величини, взагалі кажучи, не є незалежними. Уперше цей зв'язок для координат та імпульсів встановив В. Гайзенберг у 1927 році.

Нехай стан частинки описується хвильовою функцією  $\psi(x)$ , а середні значення її координати та імпульсу в цьому стані дорівнюють відповідно  $\langle x \rangle$  та  $\langle \hat{p} \rangle$ . Введемо позначення для операторів відхилення імпульсу від середнього значення  $\widehat{\Delta p} = \hat{p} - \langle \hat{p} \rangle$  та координати  $\widehat{\Delta x} = \Delta x = x - \langle x \rangle$ . Розглянемо середнє

$$\langle \widehat{\Delta x} \widehat{\Delta p} \rangle = \int \psi^*(x) \widehat{\Delta x} \widehat{\Delta p} \psi(x) dx = \int (\widehat{\Delta x} \psi(x))^* \widehat{\Delta p} \psi(x) dx$$

і застосуємо до нього нерівність Буняковського–Шварца<sup>5</sup>

$$\left| \int f_1^*(x) f_2(x) dx \right|^2 \leq \int |f_1(x)|^2 dx \int |f_2(x)|^2 dx,$$

<sup>5</sup>Віктор Якович Буняковський народився в м. Барі Вінницької області в 1804 році, помер у 1889 році в Петербурзі. Навчався в Парижі. Він довів цю нерівність у 1859 р., а Г. А. Шварц опублікував її в 1884 р.

вибравши

$$f_1(x) = \widehat{\Delta x} \psi(x),$$

$$f_2(x) = \widehat{\Delta p} \psi(x).$$

Зауважимо, що знак рівності має силу за умови, що  $f_1(x) = f_2(x) \times \text{const.}$

Далі маємо

$$\int |f_1(x)|^2 dx = \int \psi^*(x) (\widehat{\Delta x})^2 \psi(x) dx = \langle (\widehat{\Delta x})^2 \rangle,$$

$$\begin{aligned} \int |f_2(x)|^2 dx &= \int (\widehat{\Delta p} \psi(x))^* \widehat{\Delta p} \psi(x) dx \\ &= \int \left( i\hbar \frac{d}{dx} - \langle p \rangle \right) \psi^*(x) \widehat{\Delta p} \psi(x) dx = \left\{ \text{інтегруємо частинами} \right\} \\ &= \int \psi^*(x) \left( -i\hbar \frac{d}{dx} - \langle p \rangle \right) \widehat{\Delta p} \psi(x) dx \\ &= \int \psi^*(x) (\widehat{\Delta p})^2 \psi(x) dx = \langle (\widehat{\Delta p})^2 \rangle. \end{aligned}$$

Таким чином, отримуємо нерівність

$$\langle (\widehat{\Delta x})^2 \rangle \langle (\widehat{\Delta p})^2 \rangle \geq |\langle \widehat{\Delta x} \widehat{\Delta p} \rangle|^2.$$

Перетворимо її праву частину:

$$\langle \widehat{\Delta x} \widehat{\Delta p} \rangle = \left\langle \frac{\widehat{\Delta x} \widehat{\Delta p} + \widehat{\Delta p} \widehat{\Delta x}}{2} + \frac{\widehat{\Delta x} \widehat{\Delta p} - \widehat{\Delta p} \widehat{\Delta x}}{2} \right\rangle,$$

далі

$$\begin{aligned} &\langle (\widehat{\Delta x} \widehat{\Delta p} - \widehat{\Delta p} \widehat{\Delta x}) \rangle \\ &= \int \psi^*(x) \left\{ \widehat{\Delta x} \widehat{\Delta p} - \left( -i\hbar \frac{d}{dx} - \langle p \rangle \right) (x - \langle x \rangle) \right\} \psi(x) dx \\ &= \int \psi^*(x) \left\{ \widehat{\Delta x} \widehat{\Delta p} + i\hbar - (x - \langle x \rangle) \left( -i\hbar \frac{d}{dx} - \langle p \rangle \right) \right\} \psi(x) dx \end{aligned}$$

$$= \int \psi^*(x)(\widehat{\Delta x} \widehat{\Delta p} - \widehat{\Delta p} \widehat{\Delta x}) \psi(x) dx + i\hbar \int \psi^*(x) \psi(x) dx = i\hbar.$$

Позначимо

$$I = \langle \widehat{\Delta x} \widehat{\Delta p} + \widehat{\Delta p} \widehat{\Delta x} \rangle$$

і покажемо, що це дійсна величина. Справді,

$$\begin{aligned} I^* &= \int \psi(x) \widehat{\Delta x} \left( i\hbar \frac{d}{dx} - \langle p \rangle \right) \psi^*(x) dx \\ &+ \int \psi(x) \left( i\hbar \frac{d}{dx} - \langle p \rangle \right) \widehat{\Delta x} \psi^*(x) dx = \left\{ \text{інтегруємо частинами} \right\} \\ &= \int \psi^*(x) \left( -i\hbar \frac{d}{dx} - \langle p \rangle \right) \widehat{\Delta x} \psi(x) dx \\ &+ \int \psi^*(x) \widehat{\Delta x} \left( -i\hbar \frac{d}{dx} - \langle p \rangle \right) \psi(x) dx = \langle \widehat{\Delta p} \widehat{\Delta x} \rangle + \langle \widehat{\Delta x} \widehat{\Delta p} \rangle, \end{aligned}$$

Тобто  $I = I^*$  — величина дійсна.

Отже,

$$\langle (\widehat{\Delta x})^2 \rangle \langle (\widehat{\Delta p})^2 \rangle \geq \left| \frac{I + i\hbar}{2} \right|^2 = \frac{I^2 + \hbar^2}{4} \geq \frac{\hbar^2}{4},$$

поклавши  $I = 0$ , ми лише підсилили нерівність. Остаточно:

$$\langle (\widehat{\Delta x})^2 \rangle \langle (\widehat{\Delta p})^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4}$$

— ми отримали математичне формулювання принципу невизначеностей Гайзенберга.

У випадку класичної механіки, коли  $\hbar \rightarrow 0$ , ми маємо тривіальний результат

$$\langle (\widehat{\Delta x})^2 \rangle \langle (\widehat{\Delta p})^2 \rangle \geq 0.$$

Таким чином, при вимірюванні таких фізичних величин, як координати та імпульси, є принципові, неусувні обмеження на

точність вимірювання. Ці обмеження не пов'язані з можливостями приладу. Оскільки принципово прилад може точно виміряти, скажімо, координату,  $\langle(\Delta x)^2\rangle = 0$ , залишаючи для імпульсу повну невизначеність:  $\langle(\Delta p)^2\rangle = \infty$ . І навпаки, при точному вимірюванні імпульсу,  $\langle(\Delta p)^2\rangle = 0$ , положення частинки є цілком невизначеним:  $\langle(\Delta x)^2\rangle = \infty$ . Отже, деякі вимірювання стають несумісними: одне вимірювання заперечує можливість здійснити інше. Мова йде про обмеження, яке встановила Природа (нерівність Гайзенберга) на одночасне вимірювання цих величин. Отже, в електрона можна виявити через відповідні вимірювання такі величини, як координату або імпульс. Однак ці потенційні можливості він виявляє лише з обмеженнями. Інакше кажучи, самі поняття координати та імпульсу, якщо мова йде про їх одночасне приписування електрону, мають обмеження. Тут наша уява відмовляється нам служити, оскільки йдеться не стільки про вимірювання як таке, а про застосування самих понять теорії до опису явищ мікросвіту.

Це ціна того, що Природа використала “хитрий” підрахунок імовірності в мікросвіті через додавання амплітуд імовірностей альтернативних можливостей. Обговорюючи це питання, обґрунтовуючи вибір такої арифметики до явищ мікросвіту, ми покликалися на антропний принцип.

Прилади, що дають змогу виявляти частинки та здійснювати вимірювання їх фізичних властивостей, — це фотоемульсія, лічильник частинок, камера Вільсона, бульбашкова камера. Під час процесу вимірювання фізичних величин, що описують частинку з хвильовою функцією  $\psi(\mathbf{r})$ , відбувається редукція хвильової функції. Розглянемо, наприклад, вимірювання імпульсу частинки. Якщо відбувся акт вимірювання і ми отримали значення імпульсу  $\mathbf{p} = \mathbf{p}_0$ , то це означає, що частинки описуються хвильовою функцією  $e^{i\mathbf{p}_0\mathbf{r}/\hbar}/V^{1/2}$ . Це своєю чергою означає, що у розкладі

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{p}} C(\mathbf{p}) \frac{e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}}{\sqrt{V}}$$

ми отримаємо:  $|C(\mathbf{p})| = 1$  для  $\mathbf{p} = \mathbf{p}_0$  і  $|C(\mathbf{p})| = 0$  для  $\mathbf{p} \neq \mathbf{p}_0$ . Отже, під час вимірювання хвильова функція  $\psi(\mathbf{r})$  редукується до плоскої хвилі  $e^{i\mathbf{p}_0\mathbf{r}/\hbar}/\sqrt{V}$ .

Таким чином, квантовомеханічний стан  $\psi$  потенційно містить у собі "Все": кожне вимірювання вбачає в ньому "Щось" своє.

Знайдемо стан  $\psi(x)$ , у якому невизначеності імпульсу і координати є мінімальними:

$$\langle (\widehat{\Delta x})^2 \rangle \langle (\widehat{\Delta p})^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{4}$$

Щоб задовольнити цю умову, необхідно врахувати дві вимоги:

$$\begin{cases} 1). Cf_1(x) = f_2(x), & C = \text{const}, \\ 2). I = 0. \end{cases}$$

Тут нерівність Буняковського-Шварца перетворюється в рівність. Тобто

$$\begin{cases} C\Delta x\psi(x) = (\widehat{\Delta p})\psi(x), \\ \langle \Delta x\widehat{\Delta p} + \widehat{\Delta p}\Delta x \rangle = 0. \end{cases}$$

Явний вигляд першого рівняння:

$$\left( -i\hbar \frac{d}{dx} - \langle p \rangle \right) \psi(x) = C\Delta x\psi(x),$$

а його розв'язок

$$\psi(x) = A \exp \left( \frac{ip_0}{\hbar} x + \frac{i}{\hbar} C \frac{(\Delta x)^2}{2} \right),$$

$A$  — постійна нормування,  $\langle p \rangle = p_0$ .

Друга умова дає

$$\langle \Delta x\widehat{\Delta p} + \widehat{\Delta p}\Delta x \rangle = \langle 2\Delta x\Delta p - i\hbar \rangle = 0,$$

$$2\langle \Delta x\widehat{\Delta p} \rangle = i\hbar.$$

Ми скористались тим, що

$$\Delta x\widehat{\Delta p} - \widehat{\Delta p}\Delta x = x\hat{p} - \hat{p}x = i\hbar.$$



Врахуємо, що

$$\begin{aligned}\langle \Delta x \widehat{\Delta p} \rangle &= \int \psi^*(x) \Delta x \Delta p \psi(x) dx = \int \psi^*(x) \Delta x C \Delta x \psi(x) dx \\ &= C \langle (\Delta x)^2 \rangle,\end{aligned}$$

і отримаємо

$$C \langle (\Delta x)^2 \rangle = \frac{i\hbar}{2},$$

або

$$C = \frac{i\hbar}{2 \langle (\Delta x)^2 \rangle}.$$

Тому хвильова функція

$$\psi(x) = A \exp \left( \frac{ip_0 x}{\hbar} - \frac{(\Delta x)^2}{4 \langle (\Delta x)^2 \rangle} \right).$$

З умови нормування

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

знаходимо

$$|A|^2 \sqrt{2\pi \langle (\Delta x)^2 \rangle} = 1,$$

і, як завжди, з точністю до фазового множника

$$A = (2\pi \langle (\Delta x)^2 \rangle)^{-1/4}.$$

Остаточно отримаємо шукану хвильову функцію у вигляді хвильового пакета

$$\psi(x) = \frac{1}{(2\pi \langle (\Delta x)^2 \rangle)^{1/4}} \exp \left( \frac{ip_0 x}{\hbar} - \frac{(x - x_0)^2}{4 \langle (\Delta x)^2 \rangle} \right),$$

$x_0 = \langle x \rangle$ . Вона має назву мінімізуючого хвильового пакета тому, що описує стан, у якому нерівність Гайзенберґа перетворюється в рівність, тобто стан з мінімальними невизначеностями імпульсу і координати.

Принцип невизначеностей Гайзенберґа дає змогу отримати низку важливих результатів. Наведемо тут декілька з них.

**Приклад 1. Гармонічний осцилятор.** Використаємо співвідношення невизначеностей для оцінки енергії осцилятора з гамільтоніаном

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}\hat{x}^2,$$

тут  $\hat{x} = x$  — оператор множення. Енергія

$$E = \langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle \hat{p}^2 \rangle}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} \langle \hat{x}^2 \rangle.$$

З міркувань симетрії, очевидно,  $\langle \hat{p} \rangle = 0$ ,  $\langle \hat{x} \rangle = 0$ . Тому

$$\langle (\widehat{\Delta p})^2 \rangle = \langle \hat{p}^2 \rangle - \langle \hat{p} \rangle^2 = \langle \hat{p}^2 \rangle,$$

$$\langle (\widehat{\Delta x})^2 \rangle = \langle \hat{x}^2 \rangle - \langle \hat{x} \rangle^2 = \langle \hat{x}^2 \rangle.$$

Урахувавши це, із співвідношення невизначеностей знаходимо

$$\langle \hat{p}^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4\langle \hat{x}^2 \rangle}.$$

Отже, для енергії маємо

$$E \geq \frac{\hbar^2}{8m\langle \hat{x}^2 \rangle} + \frac{m\omega^2}{2} \langle \hat{x}^2 \rangle.$$

Змінімізуємо праву частину цієї нерівності за  $\langle \hat{x}^2 \rangle$ : мінімум приносить  $\langle \hat{x}^2 \rangle = \hbar/2m\omega$ . Для енергії отримаємо оцінку

$$E \geq \frac{\hbar\omega}{2}.$$

Отже, найнижче значення енергії гармонічного осцилятора  $E = \hbar\omega/2$  — енергія нульових коливань.

**Приклад 2. Ангармонічний осцилятор.** Знайдемо оцінку знизу енергії частинки, що рухається в потенціальному полі  $U(x) = \alpha x^4$ . Гамільтоніан

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \alpha \hat{x}^4,$$

енергія

$$E = \langle \hat{H} \rangle = \langle \hat{p}^2 \rangle / 2m + \alpha \langle \hat{x}^4 \rangle.$$

Як і в попередньому прикладі,

$$\langle (\widehat{\Delta p})^2 \rangle = \langle \hat{p}^2 \rangle,$$

$$\langle (\widehat{\Delta x})^2 \rangle = \langle \hat{x}^2 \rangle,$$

отже, зі співвідношення невизначеностей випливає

$$\langle \hat{p}^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4\langle \hat{x}^2 \rangle}.$$

Використаємо далі очевидну нерівність

$$\langle (\hat{x}^2 - \langle \hat{x}^2 \rangle)^2 \rangle \geq 0,$$

або

$$\langle \hat{x}^4 \rangle \geq \langle \hat{x}^2 \rangle^2.$$

Тому

$$E \geq \frac{\hbar^2}{8m\langle \hat{x}^2 \rangle} + \alpha \langle \hat{x}^4 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{8m\langle \hat{x}^2 \rangle} + \alpha \langle \hat{x}^2 \rangle^2.$$

Мінімум правої частини цієї нерівності отримуємо при

$$\langle \hat{x}^2 \rangle = \left( \frac{\hbar^2}{16m\alpha} \right)^{1/3},$$

при цьому енергія

$$E \geq \frac{3}{8} \left( \frac{2\alpha\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3}.$$

Цікаво, що рівність у цій формулі досягається для енергії  $N$ -вимірної моделі в розрахунку на один ступінь вільності при  $N \rightarrow \infty$ .

**Приклад 3. Основний стан атома водню.** Оцінимо енергію основного стану. Зі співвідношення Гайзенберга випливає, що імпульс

$$p \sim \hbar/a,$$

де  $a$  — характерний масштаб довжини в цій задачі, який за порядком величини дорівнює середній відстані між ядром й електроном. Середня енергія електрона

$$E = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r},$$

$r$  — відстань між ядром й електроном,  $Z$  — заряд ядра. Нехай

$$r = a, \quad p = \frac{\hbar}{a},$$

при цьому енергія

$$E = \frac{\hbar^2}{2ma^2} - \frac{Ze^2}{a}.$$

Розглядаємо невідому енергію як функцію параметра  $a$ ,  $E=E(a)$ . Виберемо  $a$  з умови  $E(a) = \min$ :  $dE(a)/da = 0$ . Це дає

$$a = a_B/Z,$$

$$a_B = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.529 \text{ \AA}$$

— радіус Бора.

$$E = \frac{\hbar^2 m^2 e^4 Z^2}{2m\hbar^4} - \frac{Ze^2 m e^2 Z}{\hbar^2} = -\frac{me^4 Z^2}{2\hbar^2} = -\frac{e^2 Z^2}{2a_B}$$

— енергія основного стану атома водню. Ми отримали точний результат, не зважаючи на прикидочний характер наших обчислень.

**Приклад 4. Рідкий гелій.** Кінетична енергія атома, який локалізований у рідкому гелії з невизначеністю  $\Delta r$ ,

$$K = \frac{\hbar^2}{2m(\Delta r)^2}$$

— енергія нульових коливань. Середня відстань між атомами в рідкому гелії  ${}^4\text{He}$  є порядку  $4.5 \text{ \AA}$ , розміри атома — порядку  $2.2 \text{ \AA}$ , тому, приймаючи  $\Delta\tau \sim 0.5 \text{ \AA}$ , отримаємо  $K \sim 24^\circ \text{ K}$ . Енергія зв'язку  $U \simeq -9^\circ \text{ K}$ . Отже,  $|U| < K$  і система атомів знаходиться в “незв'язаному”, тобто в рідкому стані, і лише при тиску  $\sim 25 \text{ атм}$  рідкий гелій  ${}^4\text{He}$  переходить у кристалічний стан. Для  ${}^3\text{He}$ , внаслідок меншої маси атома, енергія нульових коливань є ще більшою, і для його кристалізації необхідний тиск  $\sim 30 \text{ атм}$ . Отже, той факт, що гелій залишається рідким навіть при температурі абсолютного нуля, є прямим наслідком співвідношення невизначеностей Гайзенберга.

Водень  $\text{H}_2$ , хоча і легший, ніж гелій, і енергія нульових коливань ще більша, однак замерзає при скінченній температурі  $\sim 14^\circ \text{ K}$ . Це пов'язано з сильною взаємодією між молекулами водню.

А атомарний поляризований водень (це новий квантовий газ атомів водню з паралельними спінами, енергією зв'язку  $\sim 5^\circ \text{ K}$ ; такий стан реалізується при накладанні сильного магнітного поля), внаслідок принципу невизначеностей, і при абсолютному нулі температури залишається в газоподібному стані.

**Приклад 5. Атомне ядро.** З експерименту відомо, що енергія зв'язку нуклонів у ядрі з розрахунку на один нуклон  $E_0 \sim 8 \text{ MeV}$ . З другого боку, ця енергія, згідно з принципом невизначеностей, за порядком величини дорівнює  $\hbar^2/2Ma^2$ , де  $a$  — лінійні розміри ядра (діаметр),  $M$  — маса протона:

$$E_0 = \frac{\hbar^2}{2Ma^2},$$

або, увівши атомні масштаби, маємо

$$a = a_B \sqrt{\frac{m}{M} \frac{me^4}{2\hbar^2 E_0}}.$$

Беручи до уваги чисельні значення

$$\frac{me^4}{2\hbar^2} = 13.6 \text{ eV}, \quad \frac{M}{m} \simeq 1836, \quad a_B = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.529 \text{ \AA},$$

знаходимо оцінку лінійних розмірів ядра

$$a = 1.6 \times 10^{-13} \text{ см}.$$

Маючи лінійні розміри, можна оцінити масу  $\pi$ -мезона  $m_\pi$ , так само використовуючи співвідношення невизначеностей. Імпульс  $p \sim \hbar/a$ , а з урахуванням  $p \sim m_\pi c$  знаходимо

$$m_\pi \simeq \frac{\hbar}{ac} = m \frac{a_B}{a} \alpha,$$

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \simeq \frac{1}{137},$$

а чисельно

$$m_\pi \simeq 240m.$$

Обидва значення  $a$  та  $m_\pi$  є достатньо близькими до спостережуваних. Отже, маса  $\pi$ -мезона на два порядки більша від маси електрона. Тут цікаво було б зупинитись і поговорити про спектр мас елементарних частинок. Електрон є частинкою з найменшою масою  $m_e \simeq 0.511 \text{ MeV}$  серед частинок, що мають ненульову масу спокою<sup>6</sup>. Більше того, за масою він підозріло далеко відірваний від інших частинок. У чому річ? Пізніше ми повернемось до цього питання.

---

<sup>6</sup>Переконливих доказів наявності чи відсутності маси спокою в нейтрино поки що немає. У моделі електрослабких взаємодій нейтрино вважається безмасовим, тоді як більшість теорій Великого Об'єднання вимагає, щоб у нейтрино була маса, а експеримент установив лише верхні межі біля 30 eV. Наявність маси в нейтрино розв'язує проблему темної маси Всесвіту і "дозволяє" явище нейтринних осциляцій, що розв'язує проблему сонячних нейтрино.

У прикладі 4 до §3 ми обговорювали проблему нейтринних осциляцій, народжених в атмосфері Землі і виявлених у лабораторії Super-Kamiokande (Японські альпи) в 1998 році групою японських та американських фізиків. Ці експерименти дають змогу оцінити різницю мас одного з нейтрино відносно мюонного  $\nu_\mu$ : вона становить  $\sim 0.07 \text{ eV}$  і є нижньою межею для маси  $\nu_\mu$ .

## ГЛАВА II

# МАТЕМАТИЧНИЙ АПАРАТ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ

### § 7. Оператори фізичних величин

Завдання квантової механіки, як і кожної науки, полягає в тому, щоб за результатами одних вимірювань передбачити результати інших вимірювань. Таке передбачення, що здійснюється на підставі спеціально поставлених попередніх досліджень, є головною ознакою науки як такої і може бути покладене в основу її означення<sup>1</sup>. Однак у квантовій механіці процес вимірювання відіграє, на відміну від класичної механіки, особливу роль. Самі операції вимірювання, як ми бачили, потребують докладного аналізу, що пов'язано з обмеженням на сумісне визначення, наприклад, координати та імпульсу частинки. Отже, побудова квантової теорії вимагає фундаментальних змін основних класичних уявлень та законів. Так само, як квантовомеханічні явища відрізняються від класичних, так само й математичний апарат квантової механіки відмінний від апарату класичної механіки. Математичний апарат квантової механіки є теорією лінійних операторів у функціональних гільбертових просторах. Це знаходиться у повній відповідності до того, що самі вимірювання можна розглядати як операції, які здійснюються над фізичними системами.

<sup>1</sup> Це передбачення відрізняється від прогнозувань дельфійського оракула, які мали виняткове значення у стародавньому світі. Місто Дельфи у стародавній Греції відігравало таку ж роль, як у наш час Мекка — для мусульман чи Єрусалим — для християн. До жриць храму Аполлона у Дельфах звертались за пророцтвом оракула правителі та полководці перед прийняттям важливого рішення або військовим походом. Передбачення оракула жриці часто передавали у формі такої "криптограми", яку годі було розшифрувати, що не раз призводило до двозначного його тлумачення та фатальних наслідків. Хоча у сучасній практиці існує так званий дельфійський метод, що полягає у статистичній обробці багатьох спостережень та прогнозувань на цій основі з наступною корекцією за результатами нових даних.

Перейдемо до визначення поняття оператора. Оператором  $\hat{f}$  називають рецепт, за яким за заданою функцією  $\psi(x)$  знаходять іншу функцію  $\varphi(x)$ :

$$\varphi(x) = \hat{f}\psi(x).$$

Як було показано раніше, для обчислення середніх значень координати  $x$  та імпульсу  $p$  частинки в стані, що описується хвильовою функцією  $\psi(x)$ , необхідно виконати такі операції:

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

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

де символом  $\hat{p}$  позначено операцію диференціювання  $\hat{p} = -i\hbar d/dx$ .

Домовимось про позначення: замість "середнє значення імпульсу  $p$ ", пишемо  $\langle p \rangle$ , і взагалі, замість "середнє значення фізичної величини  $f$ ", пишемо  $\langle f \rangle$ . З іншого боку, введемо математичну операцію усереднення в стані  $\psi$ , яку також позначимо кутковими дужками

$$\langle \dots \rangle = \int \psi^*(q) (\dots) \psi(q) dq$$

або рискою

$$\overline{(\dots)} = \int \psi^*(q) (\dots) \psi(q) dq,$$

де  $q$  — сукупність змінних, на яких задана хвильова функція. Наприклад, ми вже мали  $\psi(x)$ ,  $C(p)$  — амплітуди імовірностей, задані відповідно на просторах координат або імпульсів.

**Постулат.** Кожній фізичній величині  $A$  у квантовій механіці ставиться у відповідність оператор цієї величини  $\hat{A}$  такий, що її середнє значення в стані  $\psi(q)$  дорівнює:

$$\langle A \rangle = \int \psi^*(q) \hat{A} \psi(q) dq.$$

Зіставлення операторів з фізичними величинами повинно виконуватись з урахуванням тих умов, які накладаються основними принципами квантової механіки:



1°. Принцип суперпозиції вимагає лінійності всіх рівнянь для хвильових функцій  $\psi(q)$ , що в свою чергу вимагає, щоб оператори фізичних величин були лінійними операторами:

$$\hat{A}C\psi(q) = C\hat{A}\psi(q), \quad C = \text{const},$$

$$\hat{A}[\psi_1(q) + \psi_2(q)] = \hat{A}\psi_1(q) + \hat{A}\psi_2(q).$$

2°. Фізичні величини — це спостережувальні величини. Їх вимірюють у дослідах, у результаті яких отримують дійсні числа. Це означає, що середні значення операторів, які представляють фізичні величини, є дійсними:

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \hat{A} \rangle^*,$$

або в математичному записі

$$\int \psi^*(q) \hat{A} \psi(q) dq = \int \psi(q) \hat{A}^* \psi^*(q) dq.$$

Ця рівність є частинним випадком загального співвідношення.

Уведемо транспонований стосовно до  $\hat{A}$  оператор  $\tilde{\hat{A}}$  такий, що

$$\int \psi_1^*(q) \hat{A} \psi_2(q) dq = \int \psi_2(q) \tilde{\hat{A}} \psi_1^*(q) dq.$$

Порівнюючи з попередньою рівністю, маємо

$$\tilde{\hat{A}} = \hat{A}^*.$$

Уведемо поняття спряженого оператора  $\hat{A}^+$  до  $\hat{A}$ ,

$$\hat{A}^+ = \tilde{\hat{A}}^*,$$

або в інтегральній формі:

$$\int \psi_1^*(q) \hat{A} \psi_2(q) dq = \int \psi_2(q) \left( \hat{A}^+ \psi_1(q) \right)^* dq.$$

Отже, внаслідок дійсності спостережувальних величин, маємо

$$\hat{A} = \hat{A}^+.$$

Оператори, що задовольняють цю умову, називають самоспряженими, або ермітовими. В інтегральній формі умова самоспряженості може бути записана у вигляді:

$$\int \psi_1^*(q) \hat{A} \psi_2(q) dq = \int \psi_2(q) (\hat{A} \psi_1(q))^* dq.$$

Розглянемо декілька прикладів.

**Приклад 1. Оператор диференціювання.** Задано оператор  $\hat{A} = d/dx$ , знайти  $\hat{A}^+$ .

Знайдемо спочатку транспонований оператор. Маємо

$$\begin{aligned} \int \varphi_1(x) \frac{d}{dx} \varphi_2(x) dx &= \left\{ \text{інтегруємо частинами} \right\} \\ &= - \int \varphi_2(x) \frac{d}{dx} \varphi_1(x) dx. \end{aligned}$$

Припускається, що внесок від добутку хвильових функцій на границях області інтегрування дорівнює нулеві (як це було при виведенні виразу для оператора імпульсу). Отже,

$$\begin{aligned} \left( \frac{d}{dx} \right) &= - \frac{d}{dx}, \\ \left( \frac{d}{dx} \right)^+ &= \left( \frac{d}{dx} \right)^* = - \frac{d}{dx}. \end{aligned}$$

Таким чином, оператор диференціювання не є ермітовим оператором:

$$\left( \frac{d}{dx} \right)^+ \neq \frac{d}{dx}.$$

**Приклад 2. Оператор імпульсу.** Задано оператор імпульсу

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx},$$

знайти спряжений оператор.

Маємо

$$\tilde{\hat{p}} = -i\hbar \left( \widetilde{\frac{d}{dx}} \right) = i\hbar \frac{d}{dx}, \quad \hat{p}^+ = \tilde{\hat{p}}^* = -i\hbar \frac{d}{dx};$$

$$\hat{p}^+ = \hat{p}.$$

Отже, оператор імпульсу є самоспряженим оператором, як і повинно бути для фізичної величини.

**Приклад 3. Оператори породження і знищення.** Ці оператори задаються рівностями:

$$\hat{b}^+ \psi_N = \sqrt{N+1} \psi_{N+1}, \quad \hat{b} \psi_N = \sqrt{N} \psi_{N-1},$$

де  $\psi_N$  — хвильова функція  $N$  тотожних частинок, що перебувають в одному і тому ж квантовому стані (наприклад, фотони в лазері).

Очевидно, що  $\hat{b} \neq \hat{b}^+$ , а оператор числа частинок  $\hat{N} = \hat{b}^+ \hat{b}$  є ермітовим:  $\hat{N}^+ = \hat{N}$ .

**Висновок.** З математичної точки зору квантова механіка — це теорія лінійних операторів. Спостережувальні величини представляються лінійними самоспряженими (ермітовими) операторами. Неспостережувальні процеси (як наприклад, віртуальне народження та знищення фотонів) можуть описуватись і неермітовими операторами, однак лінійними.

Розглянемо тепер дії над операторами.

1°. Сума операторів:

$$(\hat{A} \pm \hat{B})\psi = \hat{A}\psi \pm \hat{B}\psi.$$

Наприклад,

$$\hat{A} = x, \quad \hat{B} = \hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx},$$

а сума

$$(\alpha x + \hat{p})\psi = \alpha x \psi(x) - i\hbar \frac{d\psi(x)}{dx}, \quad \alpha = \text{const.}$$

### 2°. Добуток.

Розрізняємо добуток  $\hat{A}\hat{B}$  та  $\hat{B}\hat{A}$ ,

$$\varphi_1 = \hat{A}\hat{B}\psi, \quad \varphi_2 = \hat{B}\hat{A}\psi.$$

Узагалі кажучи,  $\varphi_1 \neq \varphi_2$ . Наприклад:

$$x\hat{p}\psi(x) = -i\hbar x \frac{d\psi(x)}{dx},$$

$$\hat{p}x\psi(x) = -i\hbar \frac{d}{dx}\{x\psi(x)\} = -i\hbar\psi(x) - i\hbar x \frac{d\psi(x)}{dx}.$$

Отже, різниця

$$\{x\hat{p} - \hat{p}x\}\psi(x) = i\hbar\psi(x)$$

і не дорівнює нулеві. В операторній формі це можна записати як

$$x\hat{p} - \hat{p}x = i\hbar.$$

Оператор

$$[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$$

— називають комутатором. Цей вираз називають також комутативним, або переставним співвідношенням операторів  $\hat{A}$  і  $\hat{B}$ . Якщо  $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ , то кажуть, що оператори комутують (переставляються).

### 3°. Операція спряження добутку операторів.

Розглянемо ряд простих перетворень:

$$\int \psi_1(q) \hat{A}\hat{B}\psi_2(q) dq = \int \psi_1(q) \hat{A}\varphi_2(q) dq = \int \varphi_2(q) \tilde{\hat{A}}\psi_1(q) dq,$$

тут ми ввели позначення  $\varphi_2(q) = \hat{B}\psi_2(q)$ . Уведемо далі  $\varphi_1(q) = \tilde{\hat{A}}\psi_1(q)$  і продовжимо рівність:

$$\begin{aligned} \int \psi_1(q) \hat{A}\hat{B}\psi_2(q) dq &= \int \varphi_1(q) \varphi_2(q) dq = \int \varphi_1(q) \hat{B}\psi_2(q) dq \\ &= \int \psi_2(q) \tilde{\hat{B}}\varphi_1(q) dq = \int \psi_2(q) \tilde{\hat{B}}\tilde{\hat{A}}\psi_1(q) dq. \end{aligned}$$

Отже, маємо

$$\widetilde{\hat{A}\hat{B}} = \tilde{\hat{B}}\tilde{\hat{A}},$$

$$\left(\widetilde{\hat{A}\hat{B}}\right)^* = \tilde{\hat{B}}^* \tilde{\hat{A}}^*,$$

або остаточно

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

Якщо оператори є самоспряженими, то

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

Якщо ермітові оператори не комутують між собою, то їх добуток не буде ермітовим. Дійсно, за означенням самоспряженості,

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

З іншого боку, за означенням спряженості оператора

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

тобто, щоб виконувалась перша рівність, необхідно:

$$\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}.$$

#### 4°. Симетризований добуток ермітових операторів.

Для двох ермітових операторів симетризований добуток

$$\frac{1}{2}(\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A})$$

є ермітовим оператором. Справді,

$$\frac{1}{2}(\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A})^+ = \frac{1}{2}(\hat{B}^+ \hat{A}^+ + \hat{A}^+ \hat{B}^+) = \frac{1}{2}(\hat{B}\hat{A} + \hat{A}\hat{B}) = \frac{1}{2}(\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}).$$

#### 5°. Антисиметричний добуток із множенням на $i$ .

Оператор  $\frac{i}{2}(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})$ , що утворений ермітовими операторами  $\hat{A}$ ,  $\hat{B}$ , також є ермітовим оператором:

$$\left[\frac{i}{2}(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\right]^+ = -\frac{i}{2}(\hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{B}) = \frac{i}{2}(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}).$$

6°. Зображення довільного оператора лінійною комбінацією ермітових операторів.

Очевидно:

$$\hat{A} = \frac{1}{2}(\hat{A} + \hat{A}^+) + i \left( \frac{\hat{A} - \hat{A}^+}{2i} \right),$$

і отже,

$$\hat{A} = \hat{B} + i\hat{C},$$

де

$$\hat{B} = \frac{\hat{A} + \hat{A}^+}{2}, \quad \hat{C} = \frac{\hat{A} - \hat{A}^+}{2i}$$

— ермітові оператори.

7°. Обернений оператор  $\hat{A}^{-1}$  до оператора  $\hat{A}$ .

За означенням,

$$\hat{A}\hat{A}^{-1} = \hat{A}^{-1}\hat{A} = 1.$$

Якщо

$$A^+ = A^{-1},$$

то такий оператор називають унітарним оператором.

## § 8. Власні функції і власні значення операторів та їх фізична інтерпретація

Нехай ми вимірюємо значення фізичної величини  $A$  для деякої квантової системи, стан якої описується хвильовою функцією  $\psi(q)$ . Поставимо питання: яке значення  $A$  ми отримаємо? Узагалі кажучи, воно не збігається з середнім значенням

$$\langle A \rangle = \int \psi^*(q) \hat{A} \psi(q) dq.$$

У кожному акті вимірювання матимемо деякі відхилення від  $\langle A \rangle$ , і лише багатократне повторення їх дасть нам інформацію про середнє  $A$ . Кількісною характеристикою відхилень вимірюваних значень  $A$  від  $\langle A \rangle$  є середнє квадратичне відхилення. Для його розрахунку введемо оператор відхилення  $A$  від  $\langle A \rangle$ :

$$\widehat{\Delta A} = \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle,$$

так що  $\langle \widehat{\Delta A} \rangle = 0$ . Середнє квадратичне відхилення

$$\langle (\widehat{\Delta A})^2 \rangle = \int \psi^*(q) (\widehat{\Delta A})^2 \psi(q) dq = \int \psi^*(q) \widehat{\Delta A} \widehat{\Delta A} \psi(q) dq.$$

Використаємо самоспряженість оператора  $\widehat{\Delta A}$ :

$$\langle (\widehat{\Delta A})^2 \rangle = \int (\widehat{\Delta A} \psi(q)) (\widehat{\Delta A} \psi(q))^* dq = \int |(\widehat{\Delta A} \psi(q))|^2 dq.$$

На цей вираз можна мати два погляди:

- якщо нам відомий стан  $\psi(q)$ , то ми можемо обчислити середнє квадратичне відхилення величини  $A$ ;
- ми також можемо знаходити за цією формулою такі невідомі стани  $\psi(q)$ , для яких середнє квадратичне відхилення дорівнює нулеві.

Саме другий погляд і відповідь нам на питання, які значення фізичних величин одержуємо при вимірюваннях.

Отже, нехай

$$\langle (\widehat{\Delta A})^2 \rangle = 0$$

або в явному вигляді:

$$\int |(\widehat{\Delta A} \psi(q))|^2 dq = 0.$$

Оскільки під інтегралом додатна величина, то цю умову можна записати у вигляді

$$\widehat{\Delta A} \psi(q) = 0,$$

або

$$(\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) \psi(q) = 0.$$

У стані  $\psi(q)$ , який задовольняє це рівняння, значення фізичної величини  $A$  точно дорівнює своєму середньому значенню  $\langle \hat{A} \rangle$ . Тому надалі будемо опускати символ середнього:

$$\hat{A} \psi(q) = A \psi(q).$$

У загальному випадку це рівняння має розв'язок не для довільних значень  $A$ , а лише для певних  $A_1, A_2, \dots$ . Сукупність  $A_1, A_2, \dots$  може утворювати як дискретний ряд значень, так і неперервний у деякому інтервалі. Величини  $A_1, A_2, \dots$  називають власними значеннями оператора  $\hat{A}$ , а відповідні цим власним значенням функції  $\psi_1(q), \psi_2(q), \dots$  — власними функціями оператора  $\hat{A}$ . Сукупність власних значень оператора  $\hat{A}$  називають спектром цього оператора. Таким чином, рівняння на власні значення можна записати у вигляді:

$$\hat{A}\psi_n(q) = A_n\psi_n(q),$$

числа  $n$  (це може бути сукупність чисел) називають квантовими числами.

У деяких випадках одному і тому ж власному значенню  $A_n$  відповідають декілька власних функцій:  $\psi_{n1}, \psi_{n2}, \dots, \psi_{ns}$ . Тоді говорять, що це власне значення  $A_n$  є виродженим  $s$ -кратно. Число  $s$  може бути й безмежним, тобто маємо безмежнократне виродження.

Повернемося тепер до вимірювання фізичної величини  $A$  в стані  $\psi(q)$ , який не збігається з власними функціями оператора  $\hat{A}$ . Якби  $\psi(q) = \psi_n(q)$ , то кожне вимірювання давало б одне й теж значення  $A_n$  за умови, що після кожного вимірювання ми повертаємо систему в стан  $\psi_n(q)$ . Якщо стан  $\psi(q) \neq \psi_n(q)$ , то в кожному акті вимірювання ми будемо отримувати, взагалі кажучи, різні значення. Які? На це дає відповідь наступний постулат.

**Постулат.** Вимірювання на досліді фізичної величини  $A$ , що характеризується своїм оператором  $\hat{A}$ , дають значення  $A_1, A_2, \dots$  з сукупності власних значень оператора  $\hat{A}$ .

Інакше кажучи, вимірювання величини  $A$  в стані  $\psi(q)$  в кожному акті дають різні і, взагалі кажучи, що раз інші значення, але кожен раз із сукупності  $A_1, A_2, \dots$  і тільки! Тобто спектр можливих значень спостережувальних величин збігається зі спектром операторів, що з ними зіставляються.

Саме цим і визначається зміст операторів у квантовій механіці. Оператори мають такий зміст, що їхні власні значення дають можливі результати вимірювань відповідної їм фізичної величини в довільному стані.



Приклади операторів фізичних величин, що діють на хвильові функції, які залежать від координат частинки, наведено в таблиці.

Фізична величина	Оператор
Координата: $\mathbf{r}$ ; $x, y, z$ .	Оператор множення: $\mathbf{r}$ ; $x, y, z$ .
Імпульс: $\mathbf{p}$ ; $p_x, p_y, p_z$ .	$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla; \quad \hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x},$ $\hat{p}_y = -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}.$
Кінетична енергія: $K = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}.$	$\hat{K} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta =$ $-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right).$
Потенціальна енергія: $U(\mathbf{r}, t) = U(x, y, z, t).$	Оператор множення: $U(\mathbf{r}, t) = U(x, y, z, t).$
Повна енергія: $E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(x, y, z, t).$	Оператор Гамільтона (гамільтоніан): $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(x, y, z, t).$
Момент кількості руху: $\mathbf{L} = [\mathbf{r} \ \mathbf{p}] = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix},$ $L_x = yp_z - zp_y,$ $L_y = zp_x - xp_z,$ $L_z = xp_y - yp_x.$	$\hat{\mathbf{L}} = [\mathbf{r} \ \hat{\mathbf{p}}] = -i\hbar \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix},$ $\hat{L}_x = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right),$ $\hat{L}_y = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right),$ $\hat{L}_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right).$

Якщо аргументом хвильової функції є не декартові координати  $(x, y, z)$ , а, наприклад, сферичні  $(r, \vartheta, \varphi)$ , то для знаходження відповідних операторів необхідно зробити заміну змінних,

$$\begin{cases} x = r \cos \varphi \sin \vartheta, \\ y = r \sin \varphi \sin \vartheta, \\ z = r \cos \vartheta, \end{cases}$$

і перейти від  $\partial/\partial x$ ,  $\partial/\partial y$ ,  $\partial/\partial z$  до  $\partial/\partial r$ ,  $\partial/\partial \varphi$ ,  $\partial/\partial \vartheta$  за загальними правилами.

**Приклад 1. Оператор проекції моменту кількості руху  $\hat{L}_z$  у сферичних координатах.** Маємо

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \varphi} &= \frac{\partial x}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial z} \\ &= -r \sin \varphi \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial x} + r \cos \varphi \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial y} + 0 \\ &= -y \frac{\partial}{\partial x} + x \frac{\partial}{\partial y} = \frac{1}{-i\hbar} \hat{L}_z. \end{aligned}$$

Отже,

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

**Приклад 2. Власна функція оператора  $\hat{L}_z$ .** Рівняння на власні функції та власні значення  $\hat{L}_z \psi = L_z \psi$  у сферичних координатах має вигляд:

$$-i\hbar \frac{d\psi(\varphi)}{d\varphi} = L_z \psi(\varphi),$$

де азимутальний кут  $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ , а розв'язок

$$\psi(\varphi) = C e^{iL_z \varphi / \hbar}.$$

Власні значення  $L_z$  знаходимо з умови однозначності хвильової функції  $\psi(\varphi) = \psi(\varphi + 2\pi)$ :

$$e^{iL_z 2\pi / \hbar} = 1 \quad \text{або} \quad L_z 2\pi / \hbar = 2\pi m,$$

$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . Отже, власні значення проекції моменту кількості руху квантуються (правило квантування Бора):

$$L_z = \hbar m.$$

Сталу нормування  $C = 1/\sqrt{2\pi}$  знаходимо з умови нормування  $\int_0^{2\pi} |\psi(\varphi)|^2 d\varphi = 1$ . Остаточо

$$\psi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}.$$

Як здійснити перехід до інших змінних у загальному випадку, розглянемо пізніше, а зараз наведемо ще декілька операторів.

Оператор трансляції

$$\hat{T} = \exp \left[ \frac{i}{\hbar} a \hat{p}_x \right], \quad a = \text{const.}$$

Якщо задана хвильова функція  $\psi = \psi(x)$ , то

$$\hat{T}\psi(x) = \psi(x + a).$$

Оператор трансляції є унітарним оператором

$$\hat{T}^+ = \hat{T}^{-1} = \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} a \hat{p}_x \right].$$

Оператор стискання

$$\hat{S} = e^{i(zx\hat{p} + z^*\hat{p}x)/2\hbar},$$

$z$ -параметр,  $\hat{p} = \hat{p}_x$ . Цей оператор також є унітарним:

$$\hat{S}^+ = \hat{S}^{-1} = e^{-i(zx\hat{p} + z^*\hat{p}x)/2\hbar}.$$

Тому що

$$zx\hat{p} + z^*\hat{p}x = zx\hat{p} + z^*(\hat{p}x - x\hat{p} + x\hat{p}) = (z + z^*)x\hat{p} - i\hbar z^*,$$

оператор

$$\hat{S} = e^{z^*/2} e^{rx \frac{d}{dx}},$$

$$r = \text{Rez}.$$

Знайдемо його дію на хвильову функцію  $\psi = \psi(x)$ :

$$\begin{aligned}\hat{S}\psi(x) &= e^{z^*/2} e^{r \frac{d}{dx}} \psi(x) = \left\{ \text{заміна } \xi = \ln x \right\} \\ &= e^{z^*/2} e^{r \frac{d}{d\xi}} \psi(e^\xi) = e^{z^*/2} \psi(e^{\xi+r}).\end{aligned}$$

Останню рівність отримуємо операцією трансляції в просторі змінної  $\xi$ . Тобто оператор стискання є оператором трансляції в логарифмічній шкалі. Повертаючись до вихідних змінних, отримуємо

$$\hat{S}\psi(x) = e^{z^*/2} \psi(xe^r).$$

Подіємо оператором стискання на мінімізуючий хвильовий пакет (див. §6)

$$\psi(x) = \frac{1}{(2\pi \langle (\Delta x)^2 \rangle)^{1/4}} e^{-x^2/4 \langle (\Delta x)^2 \rangle},$$

для спрощення приймаємо, що  $p_0 = 0$ ,  $x_0 = 0$ . Отже,

$$\psi(x)_s = \hat{S}\psi(x) = \frac{e^{z^*/2}}{(2\pi \langle (\Delta x)^2 \rangle)^{1/4}} e^{-x^2 e^{2r}/4 \langle (\Delta x)^2 \rangle}$$

або

$$\psi(x)_s = e^{-i\text{Im}z/2} \frac{1}{(2\pi \langle (\Delta x)^2 \rangle_s)^{1/4}} e^{-x^2/4 \langle (\Delta x)^2 \rangle_s},$$

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle_s = e^{-2r} \langle (\Delta x)^2 \rangle.$$

Ми отримали знову хвильовий пакет, але зі стиснутими в  $e^r$  разів лінійними розмірами. Стани  $\psi_s(x)$  називають стиснутими станами (supersqueezed states). Звідси і назва оператора  $\hat{S}$ .

Оператор інверсії

$$\hat{I}\psi(x) = \psi(-x).$$

Очевидно  $\hat{I}^+ = \hat{I}$ . Легко також переконатись, що існує рівність:

$$e^{i\alpha \hat{I}} \psi(x) = \psi(x) \cos \alpha + i\psi(-x) \sin \alpha.$$

Ми вже згадували оператори породження  $\hat{b}^+$  та знищення  $\hat{b}$  для бозе-частинок, що діють на  $\psi_N$ :

$$\hat{b}^+ \psi_N = \sqrt{N+1} \psi_{N+1}, \quad \hat{b} \psi_N = \sqrt{N} \psi_{N-1},$$

де  $N$  — число частинок, що знаходяться в одному і тому ж квантовому стані. Оператор числа частинок

$$\hat{N} = \hat{b}^+ \hat{b},$$

$$\hat{N} \psi_N = N \psi_N.$$

Питання однозначного зіставлення з фізичною величиною  $f$  відповідного оператора  $\hat{f}$  є, взагалі кажучи, далеко не таким простим. Наприклад, якщо задана класична величина як добуток канонічно спряжених величин  $x$  та  $p_x$ ,

$$f = x^2 p_x,$$

то “претендентів” на відповідний оператор є декілька:

$$\hat{f} = \hat{x}^2 \hat{p}_x, \quad \hat{f} = \hat{p}_x \hat{x}^2, \quad \hat{f} = \hat{x} \hat{p}_x \hat{x}.$$

Немає загального правила зіставлення оператора з будь-якою функцією фізичних величин, оператори яких не комутують. Один із способів зіставлення квантовомеханічних операторів з класичними динамічними величинами, який запропонував Г. Вейль, полягає в наступному. Нехай задана класична величина  $f(x, p)$  як функція координати  $x$  та імпульсу  $p$ . Зобразимо її інтегралом Фур’є

$$f(x, p) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int dq \int dk f_{q,k} e^{i(kx+qp)},$$

зворотнє перетворення

$$f_{q,k} = \int dp \int dx f(x, p) e^{-i(kx+qp)}.$$

За правилом Вейля, перехід від  $f(x, p)$  до відповідного оператора  $\hat{f}$  досягається заміною імпульсу  $p$  в інтегралі Фур’є оператором імпульсу  $\hat{p} = -i\hbar d/dx$ :

$$\hat{f} = \frac{1}{(2\pi)^2} \int dq \int dk f_{q,k} e^{i(kx+q\hat{p})}.$$

Неоднозначність такого квантування очевидна. Можна по-різному “розставляти” експоненти під знаком інтеграла, отримуючи різні результати<sup>2</sup>.

Критерієм будь-яких наших дій є дослід, який і тут має вирішальне слово, якщо ми намагаємось описувати спостережувану нами дійсність. Спроба нав'язати це правило будь-яким декретом приведе до суперечності. В інших Світах дослід дасть, швидше всього, інакші правила, оскільки явища, що розігруються в них, є іншими. А взагалі, важливу роль дослід, і зокрема у фізиці, як спеціально поставленого експерименту, вперше усвідомив Галілей, і саме від нього фізика бере свій початок як наука. Хоча, мабуть, наш розум знаходить у Природі те, що сам шукає, і змушує Її відповідати на спеціально поставлені запитання, які виникають у нас у трансцендентальному прагненні встановити певні закони...

Розглянемо ще декілька прикладів на комутацію операторів. Раніше ми показали, що

$$x\hat{p}_x - \hat{p}_x x = i\hbar,$$

а в загальному випадку легко довести, що

$$x_i \hat{p}_j - \hat{p}_j x_i = i\hbar \delta_{ij}, \quad i, j = x, y, z,$$

або

$$[x_i, \hat{p}_j] = i\hbar \delta_{ij}.$$

Це нагадує класичні дужки Пуассона для канонічно спряжених змінних. Пригадаємо, що класична дужка Пуассона

$$\{f_1, f_2\}_{\text{кл}} = \sum_{j=1}^s \left( \frac{\partial f_1}{\partial q_j} \frac{\partial f_2}{\partial p_j} - \frac{\partial f_1}{\partial p_j} \frac{\partial f_2}{\partial q_j} \right),$$

де  $s$  — число ступенів вільності, а  $q_j, p_j$  — канонічно спряжені змінні. Нехай

$$f_1 = x, \quad f_2 = p_x,$$

---

<sup>2</sup>Таке розташовування операторів поміж собою нагадує операцію введення голосних при читанні стародавніх рукописів. Як відомо, давнє письмо не мало голосних — мабуть, для економії матеріалу. Тому виникає проблема фактично розшифровування тексту шляхом вставляння знаків голосних між приголосними. Неоднозначність такої процедури очевидна, якщо зважити на те, що іноді такі тексти — це суцільний ланцюг приголосних.

тоді при  $s = 1$ ,  $q_1 = x$ ,  $p_1 = p_x$  маємо

$$\{x, p_x\}_{\text{кл}} = 1,$$

а в загальному випадку

$$\{x_i, p_j\}_{\text{кл}} = \delta_{ij}.$$

Крім того, очевидно, що

$$\{x_i, x_j\}_{\text{кл}} = 0, \quad \{p_i, p_j\}_{\text{кл}} = 0.$$

Уведемо ермітовий оператор — квантові дужки Пуассона:

$$\{\hat{A}, \hat{B}\} \equiv \frac{\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}}{i\hbar},$$

тоді

$$\{\hat{x}_i, \hat{p}_j\} = \delta_{ij}, \quad \{\hat{x}_i, \hat{x}_j\} = 0, \quad \{\hat{p}_i, \hat{p}_j\} = 0.$$

Бачимо повну аналогію з класичними виразами. Подібним чином у цю схему вписуються комутаційні співвідношення для операторів  $\hat{L}_i$ :

$$\begin{cases} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] = \hat{L}_x\hat{L}_y - \hat{L}_y\hat{L}_x = i\hbar\hat{L}_z, \\ [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y, \\ [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x. \end{cases}$$

Тобто для квантових дужок Пуассона отримаємо:

$$\{\hat{L}_x, \hat{L}_y\} = \hat{L}_z, \quad \{\hat{L}_z, \hat{L}_x\} = \hat{L}_y, \quad \{\hat{L}_y, \hat{L}_z\} = \hat{L}_x$$

— співвідношення, аналогічні до класичних.

Нарешті, якщо взяти будь-яку функцію  $f(x)$ , то

$$f(x)\hat{p}_x - \hat{p}_x f(x) = i\hbar \frac{df(x)}{dx},$$

або

$$\{f(x), \hat{p}_x\} = \frac{df(x)}{dx}$$

— так само, як і в класичній механіці. Пізніше буде розкрито глибший зміст цієї аналогії.

## § 9. Властивості власних функцій і власних значень ермітових операторів

Нехай задано самоспряжений оператор  $\hat{A}$ , що відповідає фізичній величині  $A$ , яка набуває значення  $A_1, A_2, \dots, A_n, \dots$  у станах  $\psi_1(q), \psi_2(q), \dots, \psi_n(q), \dots$ , які своєю чергою визначаються з рівняння на власні значення для оператора  $\hat{A}$ . Сформулюємо деякі властивості  $A_n$  і  $\psi_n(q)$  у вигляді тверджень, які фактично є теоремами.

**Твердження 1.** Власні значення ермітових операторів є дійсними.

Це випливає з самого означення, оскільки так ми вводили оператори фізичних величин. Справді, маємо

$$\hat{A}\psi_n(q) = A_n\psi_n(q),$$

далі здійснимо операцію комплексного спряження цього рівняння:

$$\hat{A}^*\psi_n^*(q) = A_n^*\psi_n^*(q).$$

Помножимо перше рівняння на  $\psi_n^*$ , а друге — на  $\psi_n$ , проінтегруємо за  $q$  і візьмемо різницю (залежність від  $q$  будемо вписувати явно лише там, де це дійсно потрібно):

$$\int \psi_n^*(q)\hat{A}\psi_n(q)dq - \int \psi_n(q)\hat{A}^*\psi_n^*(q)dq = (A_n - A_n^*) \int |\psi_n(q)|^2 dq.$$

Оскільки

$$\int |\psi_n(q)|^2 dq \neq 0,$$

то

$$A_n = A_n^*.$$

Ця рівність має силу як для дискретного, так і неперервного спектрів значень величини  $A$ .

**Твердження 2.** Власні функції ермітового оператора, що відповідають різним власним значенням, є ортогональні між собою:

$$\int \psi_n^*(q)\psi_m(q)dq = \delta_{nm}.$$



Розглянемо спочатку дискретний невинроджений спектр оператора  $\hat{A}$ :

$$\hat{A}\psi_n = A_n\psi_n,$$

$$\hat{A}\psi_m = A_m\psi_m,$$

$$\hat{A}^*\psi_n^* = A_n\psi_n^*.$$

Друге рівняння множимо на  $\psi_n^*$ , третє — на  $\psi_m(q)$ , інтегруємо за  $q$  і беремо різницю:

$$\begin{aligned} \int \psi_n^*(q) \hat{A}\psi_m(q) dq - \int \psi_m(q) \hat{A}^*\psi_n^*(q) dq \\ = (A_m - A_n) \int \psi_n^*(q) \psi_m(q) dq. \end{aligned}$$

$$(A_m - A_n) \int \psi_n^*(q) \psi_m(q) dq = 0.$$

Якщо  $A_m \neq A_n$ , то

$$\int \psi_n^*(q) \psi_m(q) dq = 0.$$

Якщо  $A_m = A_n$ ,  $m = n$ , то отримуємо умову нормування

$$\int |\psi_n(q)|^2 dq = 1.$$

Отже, у загальному випадку

$$\int \psi_n^*(q) \psi_m(q) dq = \delta_{n,m}$$

— умова ортогональності. Ми вже мали такі умови для хвильових функцій вільної частинки.

Нехай тепер маємо випадок виродженого дискретного спектра. Отже,

$$\hat{A}\varphi_{n\alpha}(q) = A_n\varphi_{n\alpha}(q),$$

тобто значенню  $A_n$  при  $s$ -кратному виродженні відповідають  $s$  функцій  $\varphi_{n1}(q)$ ,  $\varphi_{n2}(q)$ ,  $\dots$ ,  $\varphi_{ns}(q)$ .

Утворимо лінійну комбінацію

$$\psi_{n\beta}(q) = \sum_{\alpha} C_{\alpha\beta} \varphi_{n\alpha}(q), \quad \alpha = 1, \dots, s,$$

яка своєю чергою є власною функцією оператора  $\hat{A}$ , що відповідає власному значенню  $A_n$ . Коефіцієнти  $C_{\alpha\beta}$  підберемо так, щоб нові функції  $\psi_{n\beta}(q)$  були ортонормовані:

$$\int \psi_{n\beta'}^*(q) \psi_{n\beta}(q) dq = \delta_{\beta', \beta}$$

— ця умова задає систему рівнянь, з якої визначаємо коефіцієнти  $C_{\alpha\beta}$ .

Процедура ортогоналізації для виродженого випадку є неоднозначною. Справді, замість набору функцій  $\psi_{n\beta}$ , візьмемо інший

$$\psi'_{n\gamma} = \sum_{\beta} a_{\gamma\beta} \psi_{n\beta}.$$

Далі

$$\begin{aligned} \int \psi_{n\gamma'}'^*(q) \psi_{n\gamma}'(q) dq &= \sum_{\beta'} \sum_{\beta} a_{\gamma'\beta'}^* a_{\gamma\beta} \int \psi_{n\beta'}^*(q) \psi_{n\beta}(q) dq \\ &= \sum_{\beta} a_{\gamma'\beta}^* a_{\gamma\beta}. \end{aligned}$$

Якщо підібрати коефіцієнти так, щоб (унітарне перетворення)

$$\sum_{\beta} a_{\gamma'\beta}^* a_{\gamma\beta} = \delta_{\gamma', \gamma},$$

то нові функції  $\psi'_{n\gamma}(q)$  також будуть задовольняти умову ортогональності. Отже, у випадку виродженого спектра хвильові функції визначаються з точністю до унітарного перетворення.

Таким чином, якщо під індексом  $n$  розуміти складний індекс  $(n, \alpha)$ , то умову ортогональності пишемо у вигляді

$$\int \psi_n^*(q) \psi_m(q) dq = \delta_{n,m}.$$

Перейдемо до неперервного спектра,

$$\hat{A}\psi_A(q) = A\psi_A(q),$$

$A$  — неперервна величина. Умова ортогональності записується за допомогою  $\delta$ -функції:

$$\int \psi_A^*(q)\psi_{A'}(q)dq = \delta(A - A')$$

— цю умову ми також вже мали для хвильових функцій вільної частинки, що рухається в необмеженому об'ємі простору.

**Твердження 3.** Власні функції ермітових операторів утворюють замкнену систему функцій.

Означення замкненості: нехай ми маємо систему (набір) функцій  $\psi_1(q), \psi_2(q), \dots, \psi_N(q)$ . Візьмемо довільну функцію  $\psi(q)$  і спробуємо представити її у вигляді

$$\psi(q) = \sum_{n=1}^{N'} C_n \psi_n(q) + R_{N'}(q),$$

де  $\psi_n(q)$  — власні функції ермітового оператора. Система  $\{\psi_n(q)\}$  називається замкненою, якщо

$$\lim_{N' \rightarrow N} \int |R_{N'}(q)|^2 dq = \lim_{N' \rightarrow N} \int \left| \psi(q) - \sum_{n=1}^{N'} C_n \psi_n(q) \right|^2 dq = 0,$$

або, іншими словами, коли виконується рівність

$$\psi(q) = \sum_{n=1}^N C_n \psi_n(q).$$

Розглянемо ще іншу форму запису умови замкненості

$$\begin{aligned} \int |R_N(q)|^2 dq &= \int |\psi(q)|^2 dq - \sum_{n=1}^N C_n \int \psi^*(q)\psi_n(q) dq \\ &\quad - \sum_{n=1}^N C_n^* \int \psi_n^*(q)\psi(q) dq + \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N C_n^* C_m \int \psi_n^*(q)\psi_m(q) dq. \end{aligned}$$

Будемо вимагати, щоб

$$\int |R_N(q)|^2 dq = \min,$$

а це означає, що

$$\frac{\delta}{\delta C_n} \int |R_N(q)|^2 dq = 0,$$

звідки

$$-\int \psi^*(q) \psi_n(q) dq + C_n^* = 0,$$

тобто коефіцієнти, що реалізують мінімум величини  $\int |R_N|^2 dq$ :

$$C_n = \int \psi_n^*(q) \psi(q) dq.$$

Таким чином, при так підібраних коефіцієнтах

$$\int |R_N(q)|^2 dq = \int |\psi(q)|^2 dq - \sum_{n=1}^N |C_n|^2.$$

Отже, умова замкненості запишеться наступним чином (рівність Парсеваля):

$$\int |\psi(q)|^2 dq = \sum_{n=1}^{\infty} |C_n|^2.$$

Систему функцій  $\{\psi_n(q)\}$ , що задовольняють цю умову, називають повною системою функцій.

Назва “замкнена система функцій” походить від того, що до сукупності  $\{\dots, \psi_n(q), \dots\}$  вже не можна “під’єднати” ще одну функцію, яка була б ортогональна до всіх  $\psi_n(q)$ . Це можливо лише, коли всі  $C_n = 0$ , тобто “під’єднана” функція  $\psi(q) = 0$  для всіх  $q$ .

Без доведення ми прийємо сформульоване вище твердження 3. Воно означає, що довільну функцію  $\psi(q)$  можна розкласти в ряд за власними функціями ермітового оператора:

$$\psi(q) = \sum_n C_n \psi_n(q),$$

де коефіцієнти розкладу

$$C_n = \int \psi_n^*(q) \psi(q) dq.$$

Якщо значок  $n$  приймає й неперервні значення, то під сумою за  $n$  слід розуміти як підсумовування, так й інтегрування. Такий розклад ми вже мали: це був ряд Фур'є, тобто розклад у ряд за власними функціями оператора імпульсу, які є нічим іншим, як хвилями де Бройля.

**Твердження 4.** Власна функція  $\psi_0 = \psi_0(q)$ , яка відповідає найнижчому власному значенню оператора, не перетворюється в нуль при жодних значеннях координати  $q$  (кажуть, що функція не має вузлів).

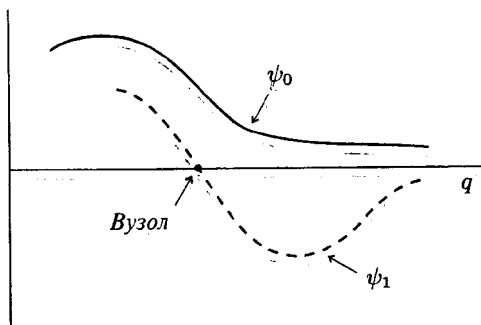


Рис. 16. Хвильові функції основного  $\psi_0$  та першого збудженого  $\psi_1$  станів.

Зауваження:

- 1°. Це твердження, взагалі кажучи, правильне лише для хвильової функції однієї частинки.
- 2°. Якщо рух відбувається в обмеженій області простору, то на границі  $\psi_0(q) = 0$ . Отже, мова йде про нулі функції всередині області.

3°. Тому що  $\psi_0$  не змінює знак, її можна вибрати дійсною і додатною,  $\psi_0 = \psi_0^* \geq 0$ .

4°. Найнижче власне значення оператора є невід'язковим.

Справді, якщо є дві функції  $\psi'_0, \psi''_0$ , то  $\psi_0 = C_1\psi'_0 + C_2\psi''_0$  також є власною функцією з тим самим власним значенням. Підбираючи  $C_1, C_2$ , можна знайти точку  $q$ , де  $\psi_0 = 0$ , що суперечить твердженню 4.

5°. Хвильові функції вищих, як кажуть, збуджених станів обов'язково мають вузли. Це випливає з умови ортогональності

$$\int \psi_0(q)\psi_1(q) dq = 0.$$

Справді, функція  $\psi_1$  мусить змінювати знак, щоб “занулити” інтеграл, а це означає, що вона обертається в нуль у середині області зміни  $q$ . Це твердження неважко перевірити на системі плоских хвиль.

## § 10. Співвідношення невизначеностей для фізичних величин, що представляються некомутуючими операторами

**Твердження.** Якщо два оператори мають спільну систему власних функцій, то вони комутують між собою (необхідна і достатня умова).

Розглянемо оператори  $\hat{A}, \hat{B}$ , власна функція яких  $\psi_{A,B}(q)$ , а власні значення відповідно  $A$  та  $B$ . Отже,

$$\hat{A}\psi_{A,B}(q) = A\psi_{A,B}(q),$$

$$\hat{B}\psi_{A,B}(q) = B\psi_{A,B}(q).$$

Довільна функція  $\psi(q)$  може бути представлена рядом

$$\psi(q) = \sum_{A,B} C(A,B)\psi_{A,B}(q).$$

Подіємо на цю функцію комутатором

$$\begin{aligned}(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\psi(q) &= \sum_{A,B} C(A,B)(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\psi_{A,B}(q) \\ &= \sum_{A,B} C(A,B)(AB - BA)\psi_{A,B}(q) = 0.\end{aligned}$$

Таким чином,

$$\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0.$$

Отже, якщо два оператори  $\hat{A}$ ,  $\hat{B}$  мають спільну систему власних функцій  $\psi_{A,B}(q)$ , то в станах, що описують ці функції, відповідні фізичні величини мають точні значення  $A$ ,  $B$ . Тобто, якщо проводиться вимірювання величини  $A$ , то одержується значення  $A$ , у цьому ж стані вимірювання величини  $B$  дає значення  $B$ . Тому ми можемо одночасно вимірювати значення фізичних величин, якщо оператори цих величин комутують між собою.

А якщо не комутують? Тоді

$$\hat{A}\psi_A(q) = A\psi_A(q),$$

але

$$\hat{B}\psi_A(q) = \varphi(q),$$

причому  $\varphi(q) \neq \lambda\psi_A(q)$ , тобто величина  $B$  не має певного значення в стані  $\psi_A(q)$ , у якому фізична величина  $A$  має значення  $A$ . Ми можемо говорити лише про середнє значення в цьому стані:

$$\langle B \rangle = \int \psi_A^*(q)\hat{B}\psi_A(q)dq.$$

Перейдемо до кількісної характеристики невизначеностей фізичних величин, оператори яких не комутують.

Нехай задано стан  $\psi(q)$ , нехай далі комутатор

$$\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = i\hat{C},$$

де очевидно  $\hat{C}$  — ермітовий оператор. Нагадаємо, що за умовою

оператори  $\hat{A}$  та  $\hat{B}$  є ермітовими. Уведемо середні:

$$\langle \hat{A} \rangle = \int \psi^*(q) \hat{A} \psi(q) dq,$$

$$\langle \hat{B} \rangle = \int \psi^*(q) \hat{B} \psi(q) dq.$$

Визначимо оператори відхилень:

$$\widehat{\Delta A} = \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle, \quad \widehat{\Delta B} = \hat{B} - \langle \hat{B} \rangle.$$

Розглянемо величину

$$I(\alpha) = \int \left| (\widehat{\Delta A} - i\alpha \widehat{\Delta B}) \psi(q) \right|^2 dq \geq 0,$$

$\alpha$  — дійсний параметр.

Використовуючи ермітовість операторів  $\hat{A}$ ,  $\hat{B}$ , маємо

$$\begin{aligned} I(\alpha) &= \int \left[ (\widehat{\Delta A}^* + i\alpha \widehat{\Delta B}^*) \psi^*(q) \right] (\widehat{\Delta A} - i\alpha \widehat{\Delta B}) \psi(q) dq \\ &= \int \psi^*(q) (\widehat{\Delta A} + i\alpha \widehat{\Delta B}) (\widehat{\Delta A} - i\alpha \widehat{\Delta B}) \psi(q) dq \\ &= \langle (\widehat{\Delta A})^2 \rangle + \alpha^2 \langle (\widehat{\Delta B})^2 \rangle + i\alpha \langle \widehat{\Delta B} \widehat{\Delta A} - \widehat{\Delta A} \widehat{\Delta B} \rangle, \\ I(\alpha) &= \langle (\widehat{\Delta A})^2 \rangle + \alpha^2 \langle (\widehat{\Delta B})^2 \rangle + \alpha \langle \hat{C} \rangle. \end{aligned}$$

Ми скористались тут тим, що

$$\widehat{\Delta A} \widehat{\Delta B} - \widehat{\Delta B} \widehat{\Delta A} = \hat{A} \hat{B} - \hat{B} \hat{A} = i\hat{C}.$$

Знайдемо таке значення  $\alpha$ , яке приносить мінімум функції  $I(\alpha)$ :

$$I(\alpha) = \min$$

за умови

$$\frac{dI(\alpha)}{d\alpha} = 0,$$



яка дає

$$2\alpha\langle(\widehat{\Delta B})^2\rangle + \langle\hat{C}\rangle = 0,$$

$$\alpha = -\frac{1}{2}\langle\hat{C}\rangle/\langle(\widehat{\Delta B})^2\rangle.$$

Тепер маємо

$$I_{\min} = \langle(\widehat{\Delta A})^2\rangle - \frac{1}{4}\langle\hat{C}\rangle^2/\langle(\widehat{\Delta B})^2\rangle \geq 0.$$

Отже, остаточно

$$\langle(\widehat{\Delta A})^2\rangle\langle(\widehat{\Delta B})^2\rangle \geq \frac{\langle\hat{C}\rangle^2}{4}.$$

Ми отримали узагальнене співвідношення невизначеностей. З нього, як частковий випадок, випливають співвідношення Гайзенберга для координати й імпульсу, які ми одержали раніше :

$$\hat{A} = \hat{x}, \quad \hat{B} = \hat{p}, \quad \hat{C} = \hbar,$$

$$\langle(\widehat{\Delta x})^2\rangle\langle(\widehat{\Delta p})^2\rangle \geq \frac{\hbar^2}{4}.$$

Тепер можна також записати подібні співвідношення і для інших операторів, наприклад, для компонент оператора моменту імпульсу:

$$\hat{A} = \hat{L}_x, \quad \hat{B} = \hat{L}_y, \quad \hat{C} = \hbar\hat{L}_z.$$

Тому остаточно

$$\langle(\widehat{\Delta L}_x)^2\rangle\langle(\widehat{\Delta L}_y)^2\rangle \geq \frac{\hbar^2}{4}\langle\hat{L}_z\rangle^2.$$

Звідси робимо висновок, що  $x$  та  $y$  компоненти моменту кількості руху не мають певного значення в стані, у якому  $L_z$ -компонента набуває певного значення. Якщо усереднення йде за власними функціями оператора  $\hat{L}_z$ , то, як ми знаємо,  $\langle\hat{L}_z\rangle = \hbar m$ , де  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  і отже,

$$\langle(\widehat{\Delta L}_x)^2\rangle\langle(\widehat{\Delta L}_y)^2\rangle \geq \frac{\hbar^4}{4}m^2.$$

При  $m = 0$  маємо тривіальну нерівність

$$\langle (\widehat{\Delta L_x})^2 \rangle \langle (\widehat{\Delta L_y})^2 \rangle \geq 0.$$

Оскільки усі компоненти оператора  $\hat{\mathbf{L}}$  є рівноправними, то ця рівність виконується ще для двох пар операторів  $\hat{L}_x, \hat{L}_z$  та  $\hat{L}_y, \hat{L}_z$ . Отже, компоненти моменту кількості руху не можуть бути виміряні одночасно, за винятком випадку, коли всі компоненти мають нульові значення.

Одночасне точне вимірювання фізичних величин класу  $A$  та  $B$ , оператори яких не комутують, неможливе. Точне вимірювання величин  $A$  на певній експериментальній установці позбавляє нас інформації щодо величин  $B$ . Однак вимір різних фізичних величин  $A$  та  $B$  на різних експериментальних установках дає нам повнішу взаємодоповнювальну інформацію про властивості квантових систем. У цьому і полягає зміст так званого принципу доповнювальності Бора, що “узакоňuje” неможливість опису явищ атомних масштабів з тією повнотою, якої вимагає класична механіка з її лапласівським детермінізмом. Ще раз підкреслимо, що мова йде не стільки про вимірювання фізичних величин, скільки про одночасне застосування самих цих понять до опису явищ мікросвіту.

Скажемо декілька слів про вимірювання енергії. У релятивістській механіці 4-вимірному простору координат і часу відповідає спряжений до нього 4-вектор “імпульсу-енергії”. Тому повинні існувати, згідно з вимогами принципу відносності, співвідношення невизначеностей для енергії і часу подібно до співвідношень Гайзенберга для імпульсу та координати:

$$\Delta E \Delta t \gtrsim \hbar.$$

Однак інтерпретація цього співвідношення інша. Йдеться про те, що для вимірювання енергії з точністю  $\Delta E$  необхідний певний час  $\Delta t \geq \hbar / \Delta E$ . Так само, як немає сенсу говорити про вимірювання в певний момент часу частоти коливного процесу, не можна говорити про вимірювання енергії в певний момент часу.

Як впливає з виразу для  $I(\alpha)$ , стан  $\psi(q)$ , для якого

$$(\widehat{\Delta A} - i\alpha \widehat{\Delta B})\psi(q) = 0,$$

тобто, що задовольняє рівняння

$$\left\{ \widehat{\Delta A} + i \frac{\langle \hat{C} \rangle}{2\langle (\widehat{\Delta B})^2 \rangle} \widehat{\Delta B} \right\} \psi(q) = 0,$$

дає знак рівності в співвідношенні невизначеностей. Розв'язок цього рівняння для імпульсу і координати дає "мінімізуючий пакет". Це рівняння можна розглядати як рівняння на власні значення для оператора

$$\hat{f} = \hat{A} + i \frac{1}{2} \frac{\langle \hat{C} \rangle}{\langle (\widehat{\Delta B})^2 \rangle} \hat{B}.$$

Власні значення  $\hat{f}$  є комплексними, оскільки цей оператор не-ермітовий. Власні стани цього оператора називають когерентними станами. Вони були розглянуті ще в перших роботах Е. Шредингера. Назва прийшла з робіт Р. Глаубера 60-х років, присвячених дослідженню когерентних джерел світла за допомогою таких станів.

## § 11. Різні представлення станів квантових систем. Бра- і кет-вектори

Нехай нам задана фізична величина  $A$ . Для знаходження можливих результатів вимірювань  $A_1, A_2, \dots$  цієї величини необхідно розв'язати рівняння на власні значення:

$$\hat{A}\psi_n(q) = A_n\psi_n(q).$$

Поставимо питання: якщо нам задано довільний стан  $\psi(q)$ , то яка ймовірність того, що в результаті вимірювання величини  $A$  ми отримаємо значення  $A_n$ ?

Для того, щоб відповісти на це питання, обчислимо середнє

$$\langle A \rangle = \int \psi^*(q) \hat{A} \psi(q) dq.$$

Система функцій  $\psi_n(q)$  є повною:

$$\psi(q) = \sum_n C_n \psi_n(q),$$

$$\begin{aligned}
\langle A \rangle &= \sum_m \sum_n C_m^* C_n \int \psi_m^*(q) \hat{A} \psi_n(q) dq \\
&= \sum_m \sum_n C_m^* C_n A_n \int \psi_m^*(q) \psi_n(q) dq \\
&= \sum_m \sum_n C_m^* C_n A_n \delta_{mn} = \sum_n |C_n|^2 A_n.
\end{aligned}$$

Отже,

$$\langle A \rangle = \sum_n |C_n|^2 A_n.$$

Свій вклад у середнє значення  $\langle A \rangle$  величина  $A_n$  дає з вагою  $|C_n|^2$ . Крім того, з умови повноти  $\sum_n |C_n|^2 = 1$ . Таким чином,  $|C_n|^2$  дорівнює ймовірності реалізації значення  $A_n$  при вимірюванні фізичної величини  $A$  в стані  $\psi(q)$ .

Інакше кажучи,  $C_n$  — це хвильова функція частинки, яка описує той самий стан, що й  $\psi(q)$ , однак залежить від змінних  $n$ . Таким чином, змінними, від яких залежить хвильова функція, можуть бути значення довільних фізичних величин.

Розглянемо це питання детальніше з огляду на його важливість. Конкретизуємо стан  $\psi(q)$ . Отже, задано дві фізичні величини  $A$  і  $B$ . Нехай далі

$$\hat{A} \psi_A(q) = A \psi_A(q),$$

$$\hat{B} \varphi_B(q) = B \varphi_B(q).$$

Візьмемо стан  $\psi_A(q)$ , у якому величина  $A$  має значення  $A$ . Яка ймовірність того, що в цьому стані величина  $B$  набуває значення  $B$ ? Для цього стан  $\psi_A(q)$  розкладемо в ряд за  $\varphi_B(q)$ :

$$\psi_A(q) = \sum_B C_{BA} \varphi_B(q),$$

$$C_{BA} = \int \varphi_B^*(q) \psi_A(q) dq.$$

Величина  $C_{BA}$  — це і є хвильова функція, яка залежить від змінних  $B$ , тобто  $C_{BA}$  дорівнює амплітуді ймовірності того, що фізична величина  $B$  має значення  $B$ , якщо фізична величина  $A$  точно має значення  $A$ .

Мовою, якою ми писали раніше, ця хвильова функція

$$\chi_A(B) \equiv C_{BA},$$

де  $A$  називають “індекс стану”, тобто це сукупність квантових чисел, що описують стан системи;  $B$  — це “індекс представлення”: сукупність змінних, від яких залежить хвильова функція. Як  $A$ , так і  $B$  можуть бути багатовимірними.

Якщо нас цікавить ймовірність реалізації величини  $A$ , коли система знаходиться в стані  $\varphi_B(q)$ , то робимо розклад навпаки:

$$\varphi_B(q) = \sum_A C'_{AB} \psi_A(q),$$

$$C'_{AB} = \int \psi_A^*(q) \varphi_B(q) dq.$$

Очевидно, що

$$C'_{AB} = C_{BA}^*.$$

### Приклад.

$$\psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ipx/\hbar}$$

— хвильова функція, яка дає ймовірність знаходження частинки в точці  $x$ , якщо частинка має імпульс  $p$ , а

$$\psi_p^*(x) = \varphi_x(p) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-ipx/\hbar}$$

— амплітуда ймовірності того, що частинка має значення імпульсу  $p$ , якщо вона знаходиться в точці  $x$ .

Як бачимо, роль змінних і роль квантових чисел є рівноправними, тобто байдуже, у якому представленні ми працюємо.

Якщо ми пишемо  $\psi_n(q)$ , то під змінною  $q$  будемо розуміти довільну змінну, яка відповідає певній фізичній величині:  $q = r$  — “координатне представлення”,  $q = p$  — “імпульсне представлення”,  $q = E$  — “енергетичне представлення” і т.д.

Введемо зручні позначення, які запропонував П. А. М. Дірак ще в 1930 році:

$$\psi_A = |A\rangle$$

— кет-вектор (стан, амплітуда)

$$\psi_A^* = \langle A|$$

— бра-вектор (стан, амплітуда) Назва пішла від “уполовинення” англійського слова “дужка”:  $\langle$  дужка  $\rangle = \langle \text{bracket} \rangle = \langle \text{bra|cket} \rangle$ . Нехай далі

$$\psi_A(q) = \langle q|A\rangle, \quad \psi_A^*(q) = \langle q|A\rangle^* = \langle A|q\rangle,$$

де  $A$  — індекс стану,  $q$  — індекс представлення. Запишемо, наприклад, відомі нам вирази в цих позначеннях:

$$\langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ipx/\hbar}, \quad \langle p|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-ipx/\hbar},$$

$$C_{BA} = \langle B|A\rangle,$$

$$C_{BA} = \int \varphi_B^*(q) \psi_A(q) dq = \int \langle B|q\rangle \langle q|A\rangle dq.$$

Якщо змінна  $q$  набуває дискретних значень, то  $\int dq \equiv \sum_q$  і ця рівність записується так:

$$\langle B|A\rangle = \sum_q \langle B|q\rangle \langle q|A\rangle.$$

Ми маємо не що інше, як добуток матриць.

Отже, хвильову функцію можна розглядати як матрицю:

$$\psi_A(q) = \langle q|A\rangle = \begin{pmatrix} \langle q_1|A_1\rangle & \langle q_1|A_2\rangle & \dots & \langle q_1|A_n\rangle \\ \langle q_2|A_1\rangle & \langle q_2|A_2\rangle & \dots & \langle q_2|A_n\rangle \\ \dots & \dots & \ddots & \dots \\ \langle q_m|A_1\rangle & \dots & \dots & \langle q_m|A_n\rangle \end{pmatrix}.$$

Якщо індекс стану фіксований  $A = A_1$ , то

$$\langle q|A_1\rangle = \begin{pmatrix} \langle q_1|A_1\rangle \\ \langle q_2|A_1\rangle \\ \vdots \\ \langle q_m|A_1\rangle \end{pmatrix}.$$

Кажуть, що хвильова функція  $\psi_A$  задана у власному представленні, коли у ролі змінних виступають власні значення цього ж оператора  $\hat{A}$

$$\psi_A(A') = \langle A'|A\rangle.$$

З іншого боку,

$$\langle A|A'\rangle = \int \psi_A^*(q)\psi_{A'}(q) dq = \delta_{AA'}.$$

Отже,

$$\langle A|A'\rangle = \delta_{AA'},$$

тобто хвильова функція у власному представленні є одиничною матрицею.

**Приклад.** Якщо фізична величина може набувати два значення  $A_1, A_2$ , то хвильова функція

$$\langle A|1\rangle = \begin{pmatrix} \langle 1|1\rangle \\ \langle 2|1\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$\langle A|2\rangle = \begin{pmatrix} \langle 1|2\rangle \\ \langle 2|2\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

## § 12. Різні представлення операторів. Матриці операторів

Дотепер ми розглядали дію операторів на хвильові функції, що залежать від координат частинки, тобто хвильові функції були задані в координатному представленні. Отже, і оператори були задані в координатному представленні (наприклад, оператор імпульсу  $\hat{p} = -i\hbar d/dx$ ). Розглянемо, як перетворюються оператори при переході до іншого представлення.

Нехай ми маємо оператор  $\hat{A}$  і шукаємо його середнє значення в стані  $\psi(q)$ :

$$\langle A \rangle = \int \psi^*(q) \hat{A} \psi(q) dq.$$

Розкладемо  $\psi(q)$  у ряд за довільною повною системою  $\varphi_n(q)$ :

$$\psi(q) = \sum_n C_n \varphi_n(q),$$

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_m \sum_n C_m^* C_n \int \varphi_m^*(q) \hat{A} \varphi_n(q) dq \\ &= \sum_m \sum_n C_m^* C_n A_{mn}, \end{aligned}$$

де числа

$$A_{mn} = \int \varphi_m^*(q) \hat{A} \varphi_n(q) dq$$

задають дію оператора  $\hat{A}$  на хвильові функції  $\varphi_n(q)$ . Таким чином, для обчислення середнього значення нам достатньо знати табличку  $A_{mn}$ . Ці величини утворюють матрицю оператора  $\hat{A}$ ,  $A_{mn}$  — матричні елементи оператора  $\hat{A}$  в “ $n$ -представленні”. Матриця  $A_{mn}$  повністю задає оператор  $\hat{A}$ .

Домовимось про позначення:

$$A_{mn} = \langle m | \hat{A} | n \rangle = \sum_q \langle m | q \rangle \hat{A} \langle q | n \rangle.$$



**Приклад 1. Матриця оператора координати  $x$  в імпульсному  $p$ -представленні.**

$$\begin{aligned} x_{p'p} &= \langle p'|x|p \rangle = \int dx \langle p'|x \rangle x \langle x|p \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-ip'x/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} x \frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} dx = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dp} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{i(p-p')x/\hbar}}{2\pi\hbar} dx. \end{aligned}$$

Отже,

$$x_{p'p} = \langle p'|x|p \rangle = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dp} \delta(p - p').$$

Якщо задана хвильова функція в імпульсному зображенні  $C(p) = \langle p|C \rangle$ , то результат дії оператора координати є таким:

$$\begin{aligned} \hat{x}C(p) &= \langle p|\hat{x}C \rangle = \int dp' \langle p|\hat{x}|p' \rangle \langle p'|C \rangle \\ &= \int dp' \delta(p' - p) i\hbar \frac{d}{dp'} \langle p'|C \rangle = i\hbar \frac{dC(p)}{dp}. \end{aligned}$$

Отже, оператор координати в імпульсному зображенні

$$\hat{x} = i\hbar \frac{d}{dp}.$$

Оператор у власному зображенні представляється діагональною матрицею:

$$A_{mn} = \sum_q \langle m|q \rangle \hat{A} \langle q|n \rangle = A_n \sum_q \langle m|q \rangle \langle q|n \rangle = A_n \langle m|n \rangle = A_n \delta_{mn}.$$

Наприклад, матриця оператора координати в координатному представленні

$$\langle x'|x|x \rangle = x\delta(x - x'),$$

а матриця оператора імпульсу в імпульсному представленні

$$\langle p'|p|p \rangle = p\delta(p - p').$$

Розглянемо добуток операторів і знайдемо його матрицю

$$\begin{aligned}
 (\hat{A}\hat{B})_{mn} &= \langle m|\hat{A}\hat{B}|n\rangle \\
 &= \sum_q \langle m|q\rangle \hat{A}\hat{B}\langle q|n\rangle = \sum_q \langle m|q\rangle \hat{A} \sum_k \langle k|\hat{B}|n\rangle \langle q|k\rangle \\
 &= \sum_k \sum_q \langle m|q\rangle \hat{A}\langle q|k\rangle \langle k|\hat{B}|n\rangle = \sum_k \langle m|\hat{A}|k\rangle \langle k|\hat{B}|n\rangle, \\
 (\hat{A}\hat{B})_{mn} &= \sum_k A_{mk} B_{kn}.
 \end{aligned}$$

Ми отримали правило множення матриць.

Знайдемо тепер умову ермітовості операторів у матричній формі. Маємо

$$A_{mn} = \int \varphi_m^*(q) \hat{A} \varphi_n(q) dq = \int \varphi_n(q) \tilde{\hat{A}} \varphi_m^*(q) dq,$$

$$A_{mn}^* = \int \varphi_n^*(q) \tilde{\hat{A}}^* \varphi_m(q) dq = \int \varphi_n^*(q) \hat{A}^+ \varphi_m(q) dq.$$

Якщо  $\hat{A}^+ = \hat{A}$ , то

$$A_{mn}^* = A_{nm}$$

— це і є умова ермітовості операторів у матричній формі.

**Приклад 2.** Оператор задається матрицею

$$\hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}.$$

З множником  $\hbar/2$  вона є  $y$ -компонентою оператора власного моменту імпульсу (спіну) електрона. Маємо

$$\tilde{\hat{\sigma}}_y = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix},$$

$$\hat{\sigma}_y^+ = \tilde{\sigma}_y^* = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}.$$

Очевидно, що  $(\hat{\sigma}_y)_{mn} = (\hat{\sigma}_y)_{nm}^*$  і оператор  $\hat{\sigma}_y$  є ермітовим.

Розглянемо рівняння на власні значення оператора  $\hat{A}$  в матричній формі:

$$\hat{A}\psi(q) = A\psi(q).$$

Розкладемо  $\psi(q)$  у ряд за довільною повною ортогоналізованою системою функцій  $\varphi_n(q)$ ,

$$\psi(q) = \sum_n C_n \varphi_n(q),$$

$$\sum_n C_n \hat{A} \varphi_n(q) = A \sum_n C_n \varphi_n(q),$$

множимо зліва на  $\varphi_m^*(q)$ , інтегруємо за  $q$  і отримуємо

$$\sum_n C_n A_{mn} = A \sum_n C_n \delta_{mn},$$

тобто систему лінійних однорідних алгебраїчних рівнянь на визначення невідомих коефіцієнтів  $C_n$ :

$$\sum_n C_n (A_{mn} - A \delta_{mn}) = 0.$$

Умова нетривіальності її розв'язку:

$$\det \|A_{mn} - A \delta_{mn}\| = 0.$$

Ця умова і визначає можливі значення  $A$ , при яких рівняння на власні значення має нетривіальний розв'язок. Отже, корені цього рівняння<sup>3</sup> і дають власні значення. Це рівняння не що інше, як рівняння на знаходження власних значень матриці  $A_{mn}$ .

Таким чином, робимо висновок, що всі дії над операторами, які задані в матричній формі, є діями над матрицями.

<sup>3</sup>Воно відоме як секулярне, або вікове рівняння. Назва походить з небесної механіки, де такі рівняння визначають вікові зміщення параметрів орбіт планет.

**Приклад 3.** Власні значення  $\lambda$  оператора  $\hat{\sigma}_y$ .

$$\hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix},$$

$$\det ||(\hat{\sigma}_y)_{mn} - \lambda \delta_{mn}|| = 0,$$

або

$$\begin{vmatrix} -\lambda & -i \\ i & -\lambda \end{vmatrix} = 0,$$

тобто

$$\lambda^2 = 1, \quad \lambda = \pm 1.$$

**Приклад 4.** Енергетичні рівні поліенового ланцюжка. Матричні елементи  $H_{n,n'}$  гамільтоніана, який описує стан електронів на  $\pi$ -зв'язках в органічних молекулах зі структурою ланцюжка (див. рис. 17) з системою одинарних та подвійних зв'язків, що чергуються (етилен, бутадієн, ...), задаються рівняннями:

$$H_{n,n} = E_0, \quad H_{n,n\pm 1} = A,$$

решта  $H_{n,n'} = 0$ ;  $n$  — номер зв'язку ( $n = 1, \dots, N$ ), де  $E_0$  — енергія електрона на цьому зв'язку,  $A$  — обмінна енергія.

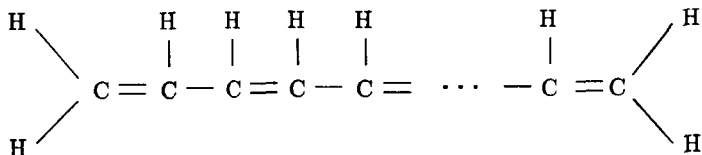


Рис. 17. Полієновий ланцюжок.

Секулярне рівняння, з якого визначаємо рівні енергії молекули, має вигляд:

$$\begin{vmatrix} E_0 - E & A & 0 & \dots & 0 \\ A & E_0 - E & A & \dots & 0 \\ 0 & A & E_0 - E & \dots & 0 \\ \cdot & \cdot & & & \\ \cdot & \cdot & & & \\ \cdot & \cdot & & & \\ 0 & 0 & \dots & & E_0 - E \end{vmatrix} = 0.$$

Введемо змінну  $x = (E - E_0)/A$  і перепишемо визначник, попередньо поділивши його на  $A^N$ , так:

$$\Delta_N = \begin{vmatrix} -x & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 1 & -x & 1 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & -x & 1 & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -x \end{vmatrix} = 0.$$

Розкладаючи  $\Delta_N$  за елементами першого стовпчика, отримуємо два доданки, у другому з яких робимо розклад за елементами першого рядка з одним доданком:

$$\Delta_N = -x\Delta_{N-1} - \Delta_{N-2}.$$

Ця рекурсивна формула породжує поліноми Чебишова ( $\Delta_0 = 1$ ):

$$\Delta_1 = -x,$$

$$\Delta_2 = x^2 - 1,$$

$$\Delta_3 = -x^3 + 2x,$$

$$\Delta_4 = x^4 - 3x^2 + 1,$$

.....

Легко зауважити, що при  $x = -2 \cos \theta$

$$\Delta_N = \frac{\sin[(N+1)\theta]}{\sin \theta}$$

і отже, умова  $\Delta_N = 0$  дає  $(N+1)\theta = k\pi$ ,  $k = 1, 2, \dots, N$ . Таким чином,  $x = -2 \cos[k\pi/(N+1)]$ , або у явній формі для рівнів енергії маємо

$$E_k = E_0 - 2A \cos \frac{k\pi}{N+1}.$$

Зокрема, для етилену ( $N = 2$ ,  $k = 1, 2$ ) маємо  $E_1 = E_0 - A$ ,  $E_2 = E_0 + A$  (див. приклад 3 у §3).

Для молекули бутадієну  $N = 4$  і рівні енергії є такими:

$$E_1 = E_0 - 2A \cos \frac{\pi}{5} = E_0 - A \frac{\sqrt{5} + 1}{2},$$

$$E_2 = E_0 - 2A \cos \frac{2\pi}{5} = E_0 - A \frac{\sqrt{5} - 1}{2},$$

$$E_3 = E_0 - 2A \cos \frac{3\pi}{5} = E_0 + A \frac{\sqrt{5} - 1}{2},$$

$$E_4 = E_0 - 2A \cos \frac{4\pi}{5} = E_0 + A \frac{\sqrt{5} + 1}{2}.$$

Повна енергія чотирьох електронів на  $\pi$ -зв'язках

$$E = 2E_1 + 2E_2 = 4E_0 - 2\sqrt{5}A$$

— на двох нижніх рівнях маємо по два електрони з протилежно напрямленими спінами. Якщо розглядати молекулу бутадієну як систему з двома ізольованими подвійними зв'язками, то повна енергія  $E = 4E_0 - 4A$ . Отже, коли електронам “дати волю” і дозволити рухатись по всіх зв'язках, то енергія понижується (в розрахунку на один електрон) на величину  $\Delta = A(\sqrt{5}/2 - 1)$ . Маємо ілюстрацію зв'язку принципу суперпозиції з принципом мінімальності енергії основного стану.

### § 13. Квантова механіка — теорія лінійних операторів у гільбертовому просторі

Задача квантової механіки — передбачення можливих результатів наступних вимірювань на основі попередніх вимірювань та ймовірності, з якою отримується кожен цей результат. Самі вимірювання можна розглядати як деякі операції над фізичними системами. Тому і математика, яка описує ці операції на мікроскопічному рівні, повинна бути математикою операторів.

Фундаментальний принцип квантової механіки — це принцип суперпозиції. Тому стани квантовомеханічної системи повинні бути такими математичними величинами, які можна додавати, множити на комплексні числа і діставати величини такого ж типу. Це означає, що стани квантової системи слід зіставляти з векторами деякого лінійного простору.

Беручи це до уваги й узагальнюючи результати, які ми одержали в попередніх параграфах, основні положення квантової механіки можна сформулювати у вигляді деяких аксіом (постулатів).

**Постулат 1.** Стани квантовомеханічної системи описуються векторами  $|\psi\rangle$  абстрактного гільбертового простору.

Нагадаємо означення: кажуть, що заданий гільбертів простір векторів  $|\psi\rangle$ ,  $|\varphi\rangle$ ,  $|\chi\rangle, \dots$ , якщо цей простір лінійний і в ньому визначений скалярний добуток векторів  $\langle\psi|\varphi\rangle$ .

Аксіоми:

1°. Два довільних вектори  $|\psi\rangle$ ,  $|\varphi\rangle$  або різні ( $|\psi\rangle \neq |\varphi\rangle$ ), або тотожні ( $|\psi\rangle = |\varphi\rangle$ ); якщо  $|\psi\rangle = |\chi\rangle$  і  $|\varphi\rangle = |\chi\rangle$ , то  $|\psi\rangle = |\varphi\rangle$ .

2°. Для двох векторів  $|\psi\rangle$ ,  $|\varphi\rangle$  існує сума  $|\psi\rangle + |\varphi\rangle$ , яка сама є вектором і

$$|\psi\rangle + |\varphi\rangle = |\varphi\rangle + |\psi\rangle,$$

$$|\psi\rangle + (|\varphi\rangle + |\chi\rangle) = (|\psi\rangle + |\varphi\rangle) + |\chi\rangle.$$

3°. Нехай  $\alpha$  — довільне комплексне число, тоді для кожного вектора  $|\varphi\rangle$  величина  $\alpha|\varphi\rangle$  також є вектором

$$\alpha(|\psi\rangle + |\varphi\rangle) = \alpha|\psi\rangle + \alpha|\varphi\rangle,$$

$$\alpha = 1 : \quad 1|\psi\rangle = |\psi\rangle,$$

$$\alpha = 0 : \quad 0|\psi\rangle = 0.$$

**Постулат 2.** Кожній спостережувальній величині  $A$  відповідає лінійний оператор  $\hat{A}$ , що діє в гільбертовому просторі векторів станів.

У заданому ортонормованому базисі  $|\psi_n\rangle$  оператор визначається сукупністю чисел:

$$A_{mn} = \langle \psi_m | \hat{A} | \psi_n \rangle = \langle m | \hat{A} | n \rangle.$$

**Постулат 3.** Єдиними можливими результатами вимірювання даної фізичної величини  $A$  в заданому стані  $|\psi\rangle$  є власні значення оператора  $\hat{A}$ , що зіставляються з цією величиною:

$$\hat{A}|\psi_n\rangle = A_n|\psi_n\rangle.$$

**Постулат 4.** Імовірність отримання значення  $A_n$  для фізичної величини  $A$  при її вимірюванні в стані  $|\psi\rangle$  дорівнює

$$|C_n|^2 = |\langle \psi_n | \psi \rangle|^2 = \left| \int \psi_n^*(q) \psi(q) dq \right|^2.$$

**Постулат 5.** Координатам  $q_i$  і канонічно спряженим імпульсам  $p_i$  квантовомеханічної системи відповідають оператори  $\hat{q}_i$  та  $\hat{p}_i$ , що задовольняють переставні співвідношення:

$$\hat{q}_i \hat{p}_j - \hat{p}_j \hat{q}_i = i\hbar \delta_{ij}.$$

Це і є умова квантування.

Решту результатів отримуємо з цих постулатів як теореми.



## ГЛАВА III

### РІВНЯННЯ ШРЕДИНГЕРА

#### § 14. Хвильове рівняння

Перейдемо до побудови рівняння, яке описує зміну станів квантових систем із часом — основного, фундаментального рівняння квантової механіки. Почнемо розгляд із порівняння з класичною теорією. Аналогія з класичною механікою відіграє велику роль. По-перше, класична механіка є граничним випадком квантової механіки, коли квант дії  $\hbar \rightarrow 0$ ; по-друге, цей зв'язок є додатковим евристичним принципом.

Отже, розглянемо класичну систему. Її стан повністю задається канонічно спряженими змінними  $q$ ,  $p$  (для простоти розглядаємо один ступінь вільності). Твердження “величини повністю задають стан системи” означає, що, задавши їх у деякий момент часу  $t$ , ми можемо за цими значеннями знайти їх у наступний момент часу  $t + \Delta t$ :

$$q(t + \Delta t) = q(t) + \dot{q}(t)\Delta t,$$

$$p(t + \Delta t) = p(t) + \dot{p}(t)\Delta t,$$

використовуючи рівняння руху — канонічні рівняння Гамільтона:

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p}, \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q},$$

де  $H = H(p, q, t)$  — класична функція Гамільтона. Ці рівняння, як і еквівалентні їм рівняння Ньютона, або Лагранжа, або Гамільтона–Якобі, не виводяться. Вони встановлюються і постулюються на основі експериментальних фактів. Щоб не було непорозумінь, укажемо, що всі ці рівняння є наслідком принципу

найменшої дії, який теж постулюється. Сам цей принцип був введений пізніше, ніж були написані рівняння руху Ньютона. Отже, ми бачимо, якщо величини  $q$ ,  $p$  задають стан системи, то рівняння руху містять лише перші похідні за часом  $\dot{q}$ ,  $\dot{p}$ , які необхідні для визначення координат та імпульсів у наступні моменти часу.

Така ж ситуація виникає і в класичній електродинаміці. Стан електромагнітного поля повністю задається напруженостями електричного та магнітного полів  $\mathcal{E}$  і  $\mathcal{H}$ , які є функціями точки простору та часу. Для визначення напруженостей поля в момент часу  $t + \Delta t$  нам необхідно знайти їхні похідні за часом у момент  $t$  (просторову змінну не виписуємо):

$$\mathcal{E}(t + \Delta t) = \mathcal{E}(t) + \dot{\mathcal{E}}(t)\Delta t,$$

$$\mathcal{H}(t + \Delta t) = \mathcal{H}(t) + \dot{\mathcal{H}}(t)\Delta t.$$

Рівняннями руху поля є рівняння Максвелла, до яких також входять лише перші похідні за часом від напруженостей:

$$\begin{cases} -\frac{1}{c}\dot{\mathcal{E}} + \text{rot } \mathcal{H} = \frac{4\pi}{c}\rho\mathbf{v}, \\ \frac{1}{c}\dot{\mathcal{H}} + \text{rot } \mathcal{E} = 0, \\ \text{div } \mathcal{H} = 0, \\ \text{div } \mathcal{E} = 4\pi\rho, \end{cases}$$

тут  $\rho$ ,  $\mathbf{v}$  — густина та швидкість зарядів. Як і рівняння Ньютона, рівняння Максвелла є узагальненням експериментальних фактів. Рівняння Ньютона і Максвелла — це фундаментальні рівняння, які класичною мовою описують матерію.

Наше завдання — установити вигляд рівнянь руху для квантовомеханічних систем. Стан такої системи задається хвильовою функцією  $\psi = \psi(q, t)$ . Маючи хвильову функцію в момент часу  $t$ , ми зможемо знайти її в наступний момент  $t + \Delta t$ , якщо відома її перша похідна за часом у момент  $t$ :

$$\psi(q, t + \Delta t) = \psi(q, t) + \frac{\partial \psi(q, t)}{\partial t} \Delta t.$$

Тепер необхідно знайти рівняння для першої похідної за часом від  $\psi(q, t)$ , це і буде квантовомеханічне рівняння руху.

Розглянемо так званий “аксіоматичний підхід”, тобто сформулюємо ряд вимог і на їхній основі встановимо загальний вигляд цього рівняння.

### Вимоги.

- 1°. Рівняння повинно містити лише першу похідну за часом від  $\psi(q, t)$  — це є наслідком того, що  $\psi(q, t)$  повністю визначає стан системи. Наприклад, якби рівняння містило другу похідну за часом, то для знаходження його розв’язку необхідно було б задавати дві початкові умови: для  $\psi(q, t)$  та  $\partial\psi(q, t)/\partial t$ .
- 2°. Рівняння повинно бути лінійним щодо  $\psi$  — ця вимога диктується принципом суперпозиції, основним принципом квантової механіки. Якщо  $\psi_1$  і  $\psi_2$  є розв’язками, то і лінійна комбінація  $\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$  також є розв’язком шуканого рівняння.
- 3°. Рівняння повинно зберігати умову нормування хвильової функції. Зокрема, для довільного моменту часу  $t$

$$\int |\psi(q, t)|^2 dq = 1.$$

Це означає, що частинка в будь-який момент часу повинна знаходитись в області зміни  $q$ : вона не зникає, а зі стовідсотковою ймовірністю перебуває в межах цієї області.

- 4°. Це рівняння повинна задовольняти хвиля де Бройля.
- 5°. У рівняння, крім  $\psi$ , повинні входити лише фундаментальні константи типу  $\hbar, c, \dots$  та константи типу маси  $m$  і заряду  $e$ , що характеризують саму частинку, а також силові характеристики поля, яке діє на частинку. У рівняння не повинні входити конкретні динамічні змінні, як наприклад імпульс або енергія.

З перших двох вимог випливає, що рівняння має вигляд:

$$\frac{\partial \psi(q, t)}{\partial t} = \hat{L} \psi(q, t),$$

$\hat{L}$  — лінійний оператор. Третя вимога накладає деякі обмеження на оператор  $\hat{L}$ . Справді, маємо:

$$\frac{d}{dt} \int |\psi(q, t)|^2 dq = 0.$$

Уважаємо, що межі області визначення величини  $q$  не змінюються в часі, тому ця умова має вигляд:

$$\int \left\{ \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi + \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} \right\} dq = 0,$$

аргументи хвильової функції для простоти запису опускаємо. Далі використовуємо загальний вигляд рівняння і виключимо похідні за часом  $t$ :

$$\int \left\{ \psi \hat{L}^* \psi^* + \psi^* \hat{L} \psi \right\} dq = 0$$

або

$$\int \psi^* (\tilde{\hat{L}}^* + \hat{L}) \psi dq = 0.$$

Тому що функція  $\psi = \psi(q, t)$  довільна, то повинно виконуватись

$$\tilde{\hat{L}}^* + \hat{L} = 0$$

або

$$\hat{L}^+ = -\hat{L}.$$

Отже, оператор  $\hat{L}$  є антиермітовим. Увівши оператор  $\hat{H}$ :

$$\hat{L} = \hat{H}/i\hbar,$$

маємо:

$$-\frac{1}{i\hbar} \hat{H}^+ + \frac{1}{i\hbar} \hat{H} = 0$$

або

$$\hat{H}^+ = \hat{H}.$$

Сталу Планка ми ввели тільки з міркувань зручності, щоб не додавати проміжних позначень. Таким чином, рівняння руху набуває такого вигляду:

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

де  $\hat{H}$  — лінійний самоспряжений оператор. Отже, ми встановили загальний вигляд рівняння, яке описує еволюцію в часі станів квантовомеханічних систем.

Для встановлення змісту оператора  $\hat{H}$  звернемось до гіпотези де Бройля і врахуємо вимогу 4°. Пам'ятаючи, що для хвилі де Бройля

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = E \psi,$$

знаходимо, що

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

Ми отримали рівняння на власні функції та власні значення. За своїм змістом  $E$  — це повна енергія частинки, стан якої описується хвилею де Бройля. Отже, оператор  $\hat{H}$  — це не що інше, як оператор енергії, або оператор Гамільтона. Припустимо, що зміст оператора  $\hat{H}$  як оператора енергії не буде змінюватись при переході до розгляду інших квантовомеханічних об'єктів, а змінюватиметься лише його конкретний вигляд.

Таким чином, постулюємо:

Рівняння, що описує зміну станів квантовомеханічних систем з часом, має вигляд

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

де  $\hat{H}$  — оператор Гамільтона системи. Це рівняння називають хвильовим рівнянням Шрединґера, або просто хвильовим рівнянням. Воно є фундаментальним рівнянням квантової механіки.

До винайденого рівняння справді не входять такі “деталі”, як імпульс чи енергія і т.п. — тобто воно задовольняє пункт 5°.

Зробимо тепер декілька зауважень до нього. Як і при встановленні рівнянь Ньютона або Максвелла, ми не вивели хвильового рівняння, а постулювали його на основі загальних принципів

і деяких конкретних припущень. Установлення Е. Шредингером цього рівняння було геніальною здогадкою, і 1926 рік, коли воно було винайдене, є великим історичним моментом — ми отримали у своє розпорядження інструмент для квантовомеханічного опису матерії.

Розв'язки цього рівняння і висновки з них дають змогу пояснити безліч експериментальних фактів, починаючи від стабільності атомів, структури їхніх енергетичних рівнів, хімічного зв'язку та властивостей твердих тіл і аж до явищ надплинності рідкого гелію, надпровідності металів, природи космічних об'єктів, складних реакцій з участю білкових молекул і ролі ферментів. Усі ці явища квантова механіка, у принципі, пояснює за допомогою рівняння Шредингера. Для цього нам необхідно зробити лише один крок і записати його для  $N$  частинок:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left\{ - \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_j^2 + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) \right\} \psi,$$

$$\psi = \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t).$$

Фактично всі наступні розділи, які ми вивчатимемо, так або інакше пов'язані з цим рівнянням.

Однак і рівняння Шредингера має свої межі застосовності. Передусім безпосередньо з цього рівняння можна вже візуально зауважити, що в нього не входить швидкість світла. Отже, рівняння не може описувати явищ, пов'язаних з теорією відносності. Не може воно в такому вигляді повністю описати й магнетизм. У нерелятивістській квантовій теорії час  $t$  входить у рівняння як параметр. У релятивістській теорії просторові координати і час є рівноправними змінними. Отже, вони повинні входити в рівняння симетричним чином, чого немає в рівнянні Шредингера. Правильне релятивістське рівняння для електрона відкрив за рік П. А. М. Дірак.

Зрозуміло, що рівняння Шредингера має точні розв'язки лише для деяких задач типу гармонічного осцилятора, атома водню та ще декількох. Однак за допомогою різних наближених методів, часом не обґрунтованих строго, можна зрозуміти багато чудових явищ, які відбуваються в природі.

## Відступ. “Геометрична” і “хвильова” механіка.

Е. Шредингер опублікував чотири статті під загальною назвою “Квантування як проблема власних значень”.

Наведемо його міркування з другого повідомлення, де проводиться аналогія між геометричними оптикою та механікою. Якщо “геометрична” механіка незастосовна, коли радіуси кривизни й розміри траєкторії невеликі порівняно з певною довжиною хвилі, то необхідно розвинути “хвильову” механіку.

Для простоти почнемо з одновимірного випадку.

Гіпотеза де Бройля:

$$E = \hbar\omega,$$

$$p = \hbar k,$$

$$\psi(x, t) = C e^{i(kx - \omega t)}$$

— хвиля де Бройля, що задовольняє хвильове рівняння:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0,$$

де

$$v = \frac{\omega}{k} = \frac{E}{p}$$

— фазова швидкість хвилі. Використаємо класичне співвідношення для енергії

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

і знайдемо фазову швидкість

$$v = \frac{\hbar\omega}{p} = \frac{\hbar\omega}{\sqrt{2m(\hbar\omega - U(x))}}.$$

З явного вигляду для  $\psi$  знаходимо

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -i\omega\psi, \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = -\omega^2\psi,$$

тоді з хвильового рівняння, урахувавши вираз для фазової швидкості, отримуємо

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (\hbar\omega - U(x)) \psi = 0,$$

тобто

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

— стаціонарне рівняння Шрединґера. Повертаючись до похідних за часом, знаходимо нестаціонарне рівняння Шрединґера

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x) \right) \psi.$$

У загальному записі перепишемо це рівняння так:

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

де оператор  $\hat{H}$  є нічим іншим, як оператором Гамільтона

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x) = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + U(x).$$

Ми без зусиль узагальнюємо рівняння на випадок трьох вимірів, коли  $\psi = \psi(x, y, z, t)$ :

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, y, z, t)}{\partial t} = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(x, y, z, t) \right) \psi(x, y, z, t).$$

Це і є хвильове рівняння Шрединґера, що описує рух частинок у тривимірному просторі в полі з потенціальною енергією  $U(x, y, z, t)$ , яка залежить не лише від координат, а й від часу  $t$ . Інтерпретація  $\psi$ -функції за Шрединґером пов'язана з хвильовими пакетами, з якими він ототожнював частинки. Це, однак, не відповідає дійсності: хвильовий пакет із часом розпливається, а частинки, як показує досвід, — ні.



## § 15. Закон збереження ймовірності. Рівняння неперервності

Так само, як у класичній гідродинаміці існує рівняння неперервності для густини маси, а з рівнянь Максвелла випливає рівняння неперервності для густини заряду (тобто закон збереження заряду), так і з хвильового рівняння Шредингера випливає рівняння неперервності, яке дає закон збереження густини ймовірності. Дійсно,

$$\rho = |\psi|^2$$

— густина ймовірності, і нехай оператор Гамільтона

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r}).$$

Далі маємо, використовуючи рівняння Шредингера,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi + \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} (\psi^* \hat{H} \psi - \psi \hat{H} \psi^*)$$

і з урахуванням явного вигляду оператора  $\hat{H}$  отримуємо:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\hbar}{2mi} (\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*).$$

Якщо ввести поняття густини потоку ймовірності

$$\mathbf{j} = \frac{1}{2m} (\psi^* \hat{\mathbf{p}} \psi - \psi \hat{\mathbf{p}} \psi^*) = -\frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*),$$

то

$$\operatorname{div} \mathbf{j} = -\frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*).$$

Отже, ми отримали, що

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

Це і є рівняння неперервності, яке описує закон збереження густини ймовірності. Вигляд цього рівняння є в повній аналогії з класичною механікою, де воно описує закон збереження речовини, або з класичною електродинамікою, де воно виражає збереження електричних зарядів.

З рівняння неперервності випливає закон збереження ймовірності в інтегральній формі:

$$\frac{d}{dt} \int |\psi|^2 dr = 0.$$

Це і не дивно, оскільки саме ця рівність була покладена як одна з вимог, яку повинно задовольняти основне рівняння квантової механіки — рівняння Шредингера. Однак рівняння в диференціальній формі дає змогу нам зробити дуже важливий висновок про неперервність потоку  $\mathbf{j}$ . А це приводить, як видно з явного виразу для  $\mathbf{j}$ , до вимог неперервності хвильових функцій та їхніх перших похідних. Отже, хвильові функції  $\psi(\mathbf{r}, t)$  та їх похідні за просторовими координатами повинні бути неперервними функціями незалежно від поведінки потенціальної енергії, яка може бути і розривною функцією. Ці умови відіграють важливу роль при розв'язуванні рівняння Шредингера для частинки, що рухається в полі зі складною топологією.

Зауважимо, якщо  $\psi$  є дійсною функцією, то  $\mathbf{j} = 0$ . Зобразимо  $\psi = |\psi|e^{i\vartheta}$ , де  $\vartheta$  — фаза хвильової функції, тоді

$$\mathbf{j} = \rho \mathbf{v},$$

де швидкість

$$\mathbf{v} = \frac{\hbar}{m} \text{grad } \vartheta.$$

Якщо частинка із зарядом  $e$  знаходиться в електромагнітному полі, то оператор Гамільтона, який відповідає класичній функції Гамільтона,

$$\hat{H} = \frac{(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A})^2}{2m} + e\varphi,$$

де  $\mathbf{A}$ ,  $\varphi$  — векторний та скалярний потенціали поля. У цьому випадку:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho}{\partial t} &= \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi + \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \left( \psi^* \hat{H} \psi - \psi \hat{H}^* \psi^* \right) \\ &= \frac{1}{i\hbar} \left\{ \psi^* \frac{(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A})^2}{2m} \psi - \psi \frac{(\hat{\mathbf{p}}^* - \frac{e}{c} \mathbf{A})^2}{2m} \psi^* \right\} \\ &= \frac{1}{2mi\hbar} \left\{ \psi^* \hat{\mathbf{p}}^2 \psi - \psi \hat{\mathbf{p}}^{*2} \psi^* - \frac{e}{c} \psi^* (\hat{\mathbf{p}} \mathbf{A} + \mathbf{A} \hat{\mathbf{p}}) \psi \right. \\ &\quad \left. + \frac{e}{c} \psi (\hat{\mathbf{p}}^* \mathbf{A} + \mathbf{A} \hat{\mathbf{p}}^*) \psi^* \right\} \\ &= \frac{1}{2mi\hbar} \left\{ \psi^* \hat{\mathbf{p}}^2 \psi - \psi \hat{\mathbf{p}}^2 \psi^* - \frac{e}{c} \psi^* (\hat{\mathbf{p}} \mathbf{A} + \mathbf{A} \hat{\mathbf{p}}) \psi \right. \\ &\quad \left. - \frac{e}{c} \psi (\hat{\mathbf{p}} \mathbf{A} + \mathbf{A} \hat{\mathbf{p}}) \psi^* \right\} \\ &= \frac{\hat{\mathbf{p}}}{2mi\hbar} \left\{ \psi^* \hat{\mathbf{p}} \psi - \psi \hat{\mathbf{p}} \psi^* - 2 \frac{e}{c} \psi^* \mathbf{A} \psi \right\}.\end{aligned}$$

Тут ми використали умову поперечності поля,  $\text{div } \mathbf{A} = 0$ . Легко бачити, що ми знову приходимо до рівняння неперервності з густиною потоку ймовірності

$$\mathbf{j} = \frac{1}{2m} (\psi^* \hat{\mathbf{p}} \psi - \psi \hat{\mathbf{p}} \psi^*) - \frac{e}{mc} \mathbf{A} \psi^* \psi.$$

Для частинки в електромагнітному полі у випадку, коли  $\psi = |\psi| e^{i\vartheta}$ , потік

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar}{m} |\psi|^2 \text{grad } \vartheta - \frac{e}{mc} \mathbf{A} |\psi|^2 = \rho \left( \mathbf{v} - \frac{e}{mc} \mathbf{A} \right),$$

тобто “вмикання” поля зсуває швидкість частинки на величину  $(-e\mathbf{A})/mc$ .

## § 16. Зміна середніх значень фізичних величин із часом. Квантові дужки Пуассона

Розглянемо деяку фізичну величину  $A$  і відповідний їй оператор  $\hat{A}$ . Середнє значення

$$\langle A \rangle = \int \psi^*(q, t) \hat{A} \psi(q, t) dq.$$

Розглянемо тепер, як змінюється це середнє із часом. Для цього обчислимо похідну

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

Уведемо оператор похідної за часом від оператора  $\hat{A}$  такий, що

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = \langle \frac{\widehat{dA}}{dt} \rangle,$$

— тобто похідна від середнього значення величини  $A$  дорівнює середньому значенню від уведеного оператора похідної:

$$\frac{\widehat{dA}}{dt} = \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} (\hat{A} \hat{H} - \hat{H} \hat{A}).$$

Ми вже раніше вводили квантові дужки Пуассона

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

Отже, маємо:

$$\frac{\widehat{dA}}{dt} = \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} + \{\hat{A}, \hat{H}\}.$$

Повна аналогія з класичною механікою: для фізичної величини  $f = f(q, p, t)$  повна похідна

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \{f, H\}_{\text{кл}},$$

де  $H = H(q, p, t)$  — класична функція Гамільтона, а класична дужка Пуассона для величин  $f_1$  і  $f_2$

$$\{f_1, f_2\}_{\text{кл}} = \frac{\partial f_1}{\partial q} \frac{\partial f_2}{\partial p} - \frac{\partial f_2}{\partial q} \frac{\partial f_1}{\partial p}.$$

Квантові дужки Пуассона тоді є ермітовим оператором, коли вони складені з ермітових операторів,

$$\{\hat{A}, \hat{H}\}^+ = \{\hat{A}, \hat{H}\},$$

$$\hat{A}^+ = \hat{A},$$

$$\hat{B}^+ = \hat{B},$$

як і повинно бути, оскільки вони описують реальний процес — еволюцію в часі фізичних величин.

Якщо фізична величина  $A$  і відповідний їй оператор  $\hat{A}$  не залежать явно від часу, то

$$\frac{d\hat{A}}{dt} = \{\hat{A}, \hat{H}\}.$$

Розглянемо важливий клас фізичних величин, так званих інтегралів руху, тобто фізичних величин, які зберігаються з часом:

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = 0, \quad \langle A \rangle = \text{const}.$$

Як видно з означення оператора похідної, для того щоб величина  $A$  була інтегралом руху, дужка Пуассона повинна дорівнювати нулеві:

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

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

Інакше кажучи, якщо оператор фізичної величини комутує з гамільтоніаном, то ця фізична величина є інтегралом руху. Зокрема, якщо  $\hat{H}$  не залежить явно від часу (консервативна система), а оператор  $\hat{H}$  завжди комутує сам з собою, то його середнє значення, тобто енергія, зберігається.

Існування інтегралів руху відображає певну симетрію системи. Причиною того, що оператор Гамільтона не залежить явно від часу, є однорідність часу. З уваги на цю однорідність властивості замкненої фізичної системи не змінюються при зсувах часу на деяку величину, оскільки всі моменти часу для неї є еквівалентними. Наслідком цього, як бачимо, є закон збереження енергії<sup>1</sup>.

Закон збереження імпульсу впливає з однорідності простору. Дійсно, однорідність простору означає, що при переміщенні системи як цілого на будь-який довільний вектор  $\mathbf{a}$  гамільтоніан  $\hat{H}$ , який визначає її властивості, не повинен змінюватись. Інакше кажучи, оператор  $\hat{H}$  повинен комутувати з оператором зміщення

$$\hat{T} = e^{\mathbf{a}\nabla} = e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{a}\hat{\mathbf{p}}},$$

де  $\mathbf{a}$  — постійний вектор,  $\hat{\mathbf{p}}$  — оператор імпульсу. А це означає, що оператор  $\hat{H}$  комутує з оператором імпульсу. Отже, виявляється, що імпульс є інтегралом руху.

Раніше ми мали твердження: якщо два оператори комутують між собою, то вони мають спільну систему власних функцій і відповідні фізичні величини можуть бути одночасно виміряні. Отже, інтеграли руху вимірюються одночасно з енергією системи.

<sup>1</sup>Такі зсуви в часі є в нашій історії. Відомо, що твори античних авторів переважно були відшукані в епоху Відродження або безпосередньо перед нею, причому до нас дійшли лише переписані в цей час рукописи. Зокрема, це стосується "Начал" Евкліда і творів Архімеда, праць батька історії Геродота й текстів риторичних творів Цицерона та інших. У зв'язку з цим, крім питань причетності античних авторів саме до цих рукописів та чужих пізніших вставок, виникає проблема хронології: виявилось, що необхідно зсувати деякі дати історичних подій, як правило, до нас і стискати періоди історичних епох. Між іншим, цим питанням займався і Ньютон, стиснувши, наприклад, на порядок "час життя" Стародавнього Єгипту, чим сполушив традиційних хронологів. Історики до цього часу не можуть дати собі ради з цими перенесеннями та стискуваннями епох.

Якщо зберігаються фізичні величини, оператори яких не комутують, то стан є виродженим. Справді, нехай ми маємо дві фізичні величини  $A$  та  $B$ , яким відповідають оператори  $\hat{A}$  та  $\hat{B}$ . За умовою

$$[\hat{A}, \hat{H}] = 0, \quad [\hat{B}, \hat{H}] = 0, \quad [\hat{A}, \hat{B}] \neq 0.$$

Тобто ми маємо дві різні системи власних функцій. Функції обох цих систем є власними функціями гамільтоніана  $\hat{H}$ . Отже, одному власному значенню енергії відповідає більше ніж одна власна функція, тобто маємо виродження. Прикладом може бути вільний рух частинки: енергії  $p^2/2m$  відповідає безліч плоских хвиль з різними напрямками вектора імпульсу  $\mathbf{p}$  за умови  $|\mathbf{p}| = \text{const}$ . Це безмежнократне виродження зумовлене існуванням двох інтегралів руху: імпульсу та моменту кількості руху, оператори яких не комутують між собою.

Нарешті розглянемо рівняння руху для імпульсу та координати в операторній формі:

$$\hat{\dot{x}} = \frac{x\hat{H} - \hat{H}x}{i\hbar}, \quad \hat{\dot{p}} = \frac{\hat{p}\hat{H} - \hat{H}\hat{p}}{i\hbar},$$

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(x), \quad \hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x},$$

$$\hat{\dot{p}} = \left( -i\hbar \frac{\partial U}{\partial x} \right) / i\hbar,$$

$$\hat{\dot{x}} = \frac{1}{2im\hbar} (x\hat{p}^2 - \hat{p}^2x) = \frac{\hat{p}}{m}.$$

Отже, система

$$\begin{cases} \hat{\dot{x}} = \frac{\hat{p}}{m}, \\ \hat{\dot{p}} = -\frac{\partial U}{\partial x}, \end{cases}$$

— аналог рівнянь Гамільтона. Ці рівняння і становлять зміст так званої теореми Еренфеста: квантові рівняння руху для операторів отримуємо з класичних рівнянь формальною заміною фізичних величин відповідними операторами.

## § 17. Стаціонарні стани

Стани, у яких енергія має певні значення, називають стаціонарними станами. Як уже вказувалось, якщо на систему не діють зовнішні сили, то  $\{\hat{H}, \hat{H}\} = 0$  й енергія є інтегралом руху, тобто має місце закон збереження енергії. У хвильовому рівнянні, що описує стани з певними значеннями енергії, змінні  $q$  і  $t$  розділяються. Нехай ми маємо хвильове рівняння

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

Для розділення змінних застосуємо метод Фур'є:

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

Оператор Гамільтона  $\hat{H}$  не залежить від часу, тому

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

або

$$i\hbar \frac{\dot{\varphi}}{\varphi} = \frac{\hat{H} \psi}{\psi},$$

де крапка означає повну похідну за часом. Ліва частина цього рівняння є функцією лише часу  $t$ , а права — тільки координат  $q$ . Рівність очевидно виконується, якщо ліва і права частини рівняння дорівнюють сталій величині, яку ми позначимо через  $E$ :

$$i\hbar \frac{\dot{\varphi}}{\varphi} = E,$$

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

З першого рівняння знаходимо

$$\varphi = C e^{-iEt/\hbar}.$$

З другої умови ми отримуємо рівняння на власні значення для оператора енергії  $\hat{H}$ . Величина  $E$  має зміст енергії. Отже, як і повинно бути, значення, які може набувати енергія, визначаємо з рівняння на власні значення та власні функції гамільтоніана системи. Таким чином, дописуючи їм індекси, що нумерують стани,



маємо хвильову функцію, яка описує стаціонарні стани з певною енергією  $E_n$ :

$$\begin{cases} \psi_n(q, t) = e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n(q), \\ \hat{H} \psi_n(q) = E_n \psi_n(q). \end{cases}$$

Система функцій  $\psi_n(q, t)$  є повною, і будь-яка функція

$$\psi(q, t) = \sum_n C_n e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n(q),$$

а величина  $|C_n|^2$  дорівнює, згідно з принципом суперпозиції, імовірності різних значень енергії.

Нагадаємо, що стан з найнижчим значенням енергії ( $n=0$ ,  $E_0 = \min$ ) називають основним станом. Як ми знаємо, основний стан є невиродженим і хвильова функція  $\psi_0(q)$  не має вузлів.

Зробимо два зауваження.

1°. Для дискретних станів існує інтеграл

$$\int |\psi_n(q, t)|^2 dq = \int |\psi_n(q)|^2 dq = 1$$

— це означає, що  $\psi_n(q)$  достатньо швидко спадає на безмежності. Іншими словами, імовірність перебування частинки на безмежності є зникаюче малою — частинка рухається в обмеженому об'ємі. Висновок: якщо частинка рухається в обмеженій області простору (фінітний рух), то її рівні енергії дискретні, вони квантуються.

Навпаки, у випадку неперервного спектра хвильові функції нормуються на  $\delta$ -функцію й інтеграл не існує:  $\int |\psi_E(q)|^2 dq = \infty$ . Це означає, що  $\psi_E(q)$  слабо спадає на безмежності або взагалі не спадає, і, таким чином, імовірність знайти частинку на безмежності відмінна від нуля. Отже, якщо частинка рухається в необмеженій області (інфінітний рух), то енергетичний спектр є неперервним.

2°. Стаціонарним станом, як показує досвід, фактично є лише основний стан атомної системи, решта — квазістаціонарні. У збудженому стані атом перебуває лише деякий час, а згодом він спонтанно переходить на нижній рівень, випромінюючи кванти енергії. Причиною спонтанного випромінювання світла є взаємодія електронів атома з нульовими коливаннями елек-

тромагнітного поля. Хоча середні значення напруженостей поля у вакуумному стані дорівнюють нулеві, середні квадратичні відхилення, унаслідок принципу невизначеностей, відмінні від нуля.

Тут ми торкаємось питання необоротності фізичних подій у часі. Рівняння Шредингера є оборотним у часі: заміна  $t$  на  $(-t)$  та  $\psi$  на  $\psi^*$  залишає його незмінним. Отже, воно не може описувати квазістаціонарні стани, якщо їх не “заносити в теорію руками”. Внесення необоротності означає, що відбирається лише певний клас розв’язків рівняння Шредингера для системи “атоми плюс поле”. При такому відборі розв’язків неявно припускається, що випромінений фотон, блукаючи Всесвітом, більше ніколи не зустріне атом і не переведе його знову в збуджений стан.

**Приклад.** Довести, що середнє значення від похідної гамільтоніана  $\hat{H}$  за деяким параметром  $\lambda$  дорівнює похідній енергії  $E$  за  $\lambda$ .

Нехай гамільтоніан системи  $\hat{H}$ , а отже, і його власні значення, і власні функції залежать від деякого параметра  $\lambda$ . Продиференціюємо рівняння на власні значення для  $\hat{H}$  за  $\lambda$ :

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \psi + \hat{H} \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} = \frac{\partial E}{\partial \lambda} \psi + E \frac{\partial \psi}{\partial \lambda}.$$

Помножимо це рівняння зліва на  $\psi^*$  і проінтегруємо за змінними  $q$ :

$$\int \psi^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \psi dq + \int \psi^* \hat{H} \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} dq = \frac{\partial E}{\partial \lambda} + E \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} dq.$$

Користуючись самоспряженістю оператора  $\hat{H}$ , “перекидаємо” його дію в другому доданку зліва на  $\psi^*$ . У результаті цей доданок скорочується з другим доданком у правій частині рівняння. Отже, ми отримуємо остаточно, що

$$\left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right\rangle = \frac{\partial E}{\partial \lambda},$$

$$E = \langle \hat{H} \rangle.$$

Цей результат справедливий, очевидно, для будь-якого ермітового оператора. Він відомий як теорема про те, що середнє значення від похідної ермітового оператора за параметром  $\lambda$  дорівнює похідній від середнього значення цього оператора за  $\lambda$ . Помічаємо,

що ця теорема нагадує результат, який ми отримали для швидкості зміни середніх значень операторів із часом. У цьому нічого дивного немає, оскільки час  $t$  у нерелятивістській теорії є параметром, а не змінною.

Для ілюстрації можливостей цієї теореми розглянемо гамільтоніан

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

Якщо в ролі параметра  $\lambda$  узяти масу частинки  $m$ , то отримуємо

$$\frac{dE}{dm} = -\left\langle \frac{\mathbf{p}^2}{2m^2} \right\rangle.$$

Тобто середнє значення кінетичної енергії частинки знаходимо простим диференціюванням повної енергії:

$$\left\langle \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} \right\rangle = -m \frac{dE}{dm}.$$

Цікаве співвідношення можна одержати, якщо зробити заміну змінних  $\mathbf{r} = \lambda \mathbf{r}'$ , у результаті якої

$$\hat{H} = \frac{1}{\lambda^2} \frac{\hat{\mathbf{p}}'^2}{2m} + U(\lambda \mathbf{r}'),$$

оператор  $\hat{\mathbf{p}}'$  — канонічно спряжений до  $\mathbf{r}'$ . Тепер маємо

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = -\frac{2}{\lambda^3} \left\langle \frac{\hat{\mathbf{p}}'^2}{2m} \right\rangle + \frac{1}{\lambda} \langle (\mathbf{r}' \nabla') U(\lambda \mathbf{r}') \rangle$$

або, повертаючись у правій частині до нештрихованих змінних, отримуємо

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = -\frac{2}{\lambda} \left\langle \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} \right\rangle + \frac{1}{\lambda} \langle (\mathbf{r} \nabla) U(\mathbf{r}) \rangle.$$

Якщо за  $\lambda$  вибрати лінійні розміри об'єму, у якому знаходиться досліджувана система,  $\lambda = V^{1/3}$ ,  $V$  — величина об'єму, то звідси отримаємо вираз для тиску ( $p = -\partial E / \partial V$ )

$$p = \frac{2}{3V} \left\langle \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} \right\rangle - \frac{1}{3V} \langle (\mathbf{r} \nabla) U(\mathbf{r}) \rangle$$

через середні значення кінетичної енергії та величини, яку називають віріалом сил. Цей вираз є узагальненням на квантовий випадок відомої теореми віріалу Р. Ю. Е. Клаузіуса (1870 р.).

## § 18. Представлення Шрединґера і представлення Гайзенберґа

Розглянемо хвильове рівняння, яке описує еволюцію стану в часі

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

Еволюцію в часі можна розглядати як дію деякого оператора  $\hat{S}$  на хвильову функцію, задану в певний початковий момент часу, який ми виберемо  $t = 0$ :

$$\psi(q, t) = \hat{S}(t)\psi(q), \quad \hat{S}(0) = 1,$$

$$\psi(q) = \psi(q, t = 0).$$

З рівняння Шрединґера дістаємо рівняння для оператора еволюції  $\hat{S} = \hat{S}(t)$ :

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

Якщо  $\hat{H}$  не залежить від часу, то

$$\hat{S}(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right).$$

Операторну експоненту розуміють як ряд:

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right) = 1 - \frac{i}{\hbar}\hat{H}t + \frac{1}{2!}\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}\right)^2 t^2 + \dots$$

Оператор  $\hat{S}$  повинен задовольняти умову

$$\int \psi^*(q, t)\psi(q, t) dq = \int \psi^*(q)\psi(q) dq$$

— тобто він повинен зберігати норму хвильової функції з часом, іншими словами: частинка десь знаходиться в просторі зміни  $q$  у довільний момент часу  $t$ .

Таким чином, маємо:

$$\int (\hat{S}^* \psi^*(q)) \hat{S} \psi(q) dq = \int \psi^*(q) \hat{S}^+ \hat{S} \psi(q) dq.$$

Отже, оператор еволюції повинен бути унітарним:

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

Явний вигляд знайденого оператора  $\hat{S}$ , коли  $\hat{H}$  не залежить від часу, вказує, що він унітарний:

$$\hat{S}^+ = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}^+ t\right) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H} t\right) = \hat{S}^{-1}.$$

Якщо хвильову функцію  $\psi(q)$  розкласти в ряд за власними хвильовими функціями оператора  $\hat{H}$ ,

$$\hat{H}\psi_n(q) = E_n\psi_n(q),$$

то

$$\begin{aligned} \psi(q, t) &= \hat{S}\psi(q) = \hat{S}(t) \sum_n C_n \psi_n(q) = \sum_n C_n \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t\right) \psi_n(q) \\ &= \sum_n C_n \left(1 - \frac{i}{\hbar} \hat{H} t + \frac{1}{2!} \left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}\right)^2 t^2 + \dots\right) \psi_n(q) \\ &= \sum_n C_n \left(1 - \frac{i}{\hbar} E_n t + \frac{1}{2!} \left(-\frac{i}{\hbar} E_n\right)^2 t^2 + \dots\right) \psi_n(q) \\ &= \sum_n C_n \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right) \psi_n(q). \end{aligned}$$

Такий спосіб опису часової еволюції квантової системи, коли хвильові функції залежать від часу, називають представленням Шрединґера. Відзначимо, що термін “представлення”, який історично утвердив себе, насправді тут є недоречним — мова йде саме про спосіб опису. Тому про такий опис еволюції говорять ще як про “картину Шрединґера”.

Можна будувати квантову механіку і так, щоб усю залежність від часу перенести на оператори, а хвильові функції в такому представленні не будуть залежати від часу. Таке представлення є представленням, або картиною, Гайзенберґа.

Отже, будемо вважати, що хвильові функції  $\psi = \psi(q)$  не залежать від часу.

Очевидно, що

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

Для знаходження залежності від часу операторів обчислюємо середнє:

$$\begin{aligned}\langle A \rangle &= \int \psi^*(q, t) \hat{A} \psi(q, t) dq = \int (\hat{S}^* \psi^*(q)) \hat{A} \hat{S} \psi(q) dq \\ &= \int \psi^*(q) \hat{S}^+ \hat{A} \hat{S} \psi(q) dq = \int \psi^*(q) \hat{A}(t) \psi(q) dq.\end{aligned}$$

Отже, можемо розраховувати середні значення за хвильовими функціями, незалежними від часу. Однак оператор залежить від часу і має вигляд

$$\hat{A}(t) = \hat{S}^+ \hat{A} \hat{S} = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H} t\right) \hat{A} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t\right)$$

— представлення Гайзенберга. Приймаючи, що  $\hat{A}$  не залежить явно від часу, візьмемо похідну за  $t$ :

$$\begin{aligned}\frac{d\hat{A}(t)}{dt} &= \frac{i}{\hbar} \hat{H} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H} t\right) \hat{A} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t\right) \\ &\quad - \frac{i}{\hbar} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H} t\right) \hat{A} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t\right) \hat{H} \\ &= \frac{i}{\hbar} \hat{H} \hat{A}(t) - \frac{i}{\hbar} \hat{A}(t) \hat{H}.\end{aligned}$$

Або

$$\frac{d\hat{A}(t)}{dt} = \frac{\hat{A}(t) \hat{H} - \hat{H} \hat{A}(t)}{i\hbar} = \{\hat{A}(t), \hat{H}\}$$

— це є рівняння руху для операторів у представленні Гайзенберга.

Обчислимо матричні елементи оператора у представленні Гайзенберга, вибравши для цього власні функції  $\hat{H}$ :

$$\begin{aligned}
 A_{mn}(t) &= \langle m | \hat{A}(t) | n \rangle = \langle m | \exp \left( \frac{i}{\hbar} \hat{H} t \right) \hat{A} \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \hat{H} t \right) | n \rangle \\
 &= \exp \left( -\frac{i}{\hbar} E_n t \right) \langle m | \exp \left( \frac{i}{\hbar} \hat{H} t \right) \hat{A} | n \rangle \\
 &= \exp \left( -\frac{i}{\hbar} E_n t \right) \sum_k \langle m | \exp \left( \frac{i}{\hbar} \hat{H} t \right) | k \rangle \langle k | \hat{A} | n \rangle \\
 &= \exp \left( -\frac{i}{\hbar} E_n t \right) \sum_k \exp \left( \frac{i}{\hbar} E_k t \right) \langle m | k \rangle \langle k | \hat{A} | n \rangle \\
 &= \exp \left( -\frac{i}{\hbar} E_n t \right) \sum_k \exp \left( \frac{i}{\hbar} E_k t \right) \delta_{mk} \langle k | \hat{A} | n \rangle \\
 &= \exp \left( -\frac{i}{\hbar} E_n t \right) \exp \left( \frac{i}{\hbar} E_m t \right) A_{mn}.
 \end{aligned}$$

Отже,

$$A_{mn}(t) = e^{i\omega_{mn}t} A_{mn},$$

де

$$\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar}$$

— частота переходу, а похідна за часом, яку ми позначимо крапкою,

$$\dot{A}_{mn}(t) = i\omega_{mn} A_{mn}(t).$$

Ці матриці вводив Гайзенберг при побудові матричної квантової механіки, не знаючи й не вводячи поняття оператора.

Зупинимось ще на одному проміжному способі опису еволюції квантових систем у часі — так званому представленні взаємодії. Представлення взаємодії здійснюється оператором еволюції, у якому є лише частина повного гамільтоніана

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}.$$

Оператор еволюції представлення взаємодії

$$\hat{S}_0(t) = \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t \right).$$

У цьому представленні не вся часова залежність переведена з хвильової функції на оператори: і оператори, і хвильові функції залежать від часу:

$$\frac{d\hat{A}(t)}{dt} = \{\hat{A}(t), \hat{H}_0\},$$

$$\hat{A}(t) = S_0^+ \hat{A} S_0 = \exp \left( \frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t \right) \hat{A} \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t \right).$$

Повний оператор еволюції

$$\hat{S}(t) = \hat{S}_0(t) \hat{\sigma}(t),$$

де оператор  $\hat{\sigma}(t)$  задовольняє рівняння, яке випливає з рівняння для  $\hat{S}(t)$ :

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\sigma}(t)}{\partial t} = \hat{V}(t) \hat{\sigma}(t),$$

$$\hat{V}(t) = S_0^+ \hat{V} S_0 = \exp \left( \frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t \right) \hat{V} \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t \right).$$

Оператор  $\hat{\sigma}(t)$  здійснює еволюцію в часі, яка зумовлена взаємодією. Отже, у представленні взаємодії оператори залежать від часу, як і в гайзенбергівському представленні, але з гамільтоніаном  $\hat{H}_0$ ; залежність хвильових функцій від часу зумовлена оператором взаємодії:

$$\psi(q, t) = \hat{S}(t) \psi(q) = \hat{S}_0(t) \hat{\sigma}(t) \psi(q),$$

$$\psi_{\text{вз}}(q, t) = \hat{\sigma}(t) \psi(q),$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi_{\text{вз}}(q, t)}{\partial t} = \hat{V}(t) \psi_{\text{вз}}(q, t).$$

Представлення взаємодії зручно використовувати у випадках, коли розв'язок рівняння Шредингера з оператором  $\hat{H}_0$  є відомим, а для розв'язку задачі з повним гамільтоніаном  $\hat{H}$  застосовують наближені методи.



## ГЛАВА IV

### НАЙПРОСТІШІ ЗАДАЧІ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ

#### § 19. Частинка в одновимірній прямокутній потенціальній ямі з безмежно високими стінками

Розглянемо рух частинки в одновимірному прямокутному ящику з непроникними стінками,  $U(0) = U(a) = \infty$ ;  $U(x) = 0$ ,  $0 < x < a$ ,  $a$  — розмір ящика.

Стационарне рівняння Шредингера запишеться так:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x),$$

з граничними умовами

$$\psi(0) = \psi(a) = 0.$$

Загальний розв'язок рівняння

$$\begin{cases} \psi(x) = C \sin(kx + \delta), \\ E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \end{cases}$$

$C$ ,  $k$ ,  $\delta$  — сталі, які однозначно визначаються з граничних умов та умови нормування:

$$\begin{aligned} \psi(0) &= 0, & \delta &= 0, \\ \psi(a) &= 0, & ka &= n\pi, \end{aligned}$$

$$\int_0^a |\psi(x)|^2 dx = 1.$$

Отже, маємо

$$\psi(x) = C \sin kx, \quad k = \frac{\pi}{a}n, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Стан з  $n = 0$  відсутній, він тотожно дорівнює нулеві. Стани з від'ємними числами  $n$  з точністю до фазового множника  $e^{i\pi n} = (-1)^n$  виявляються однаковими зі станами, для яких  $n > 0$ . Фазовий множник не впливає на фізичні результати, а оскільки хвильова функція визначається з точністю до фазового множника, то стани з  $n > 0$  та з  $n < 0$  збігаються. Далі беремо до уваги лише додатні квантові числа  $n$ . З умови нормування маємо

$$\begin{aligned} 1 &= \int_0^a |\psi(x)|^2 dx = |C|^2 \int_0^a \sin^2 kx dx \\ &= |C|^2 \int_0^a \frac{1 - \cos 2kx}{2} dx = |C|^2 \frac{a}{2} \end{aligned}$$

або (знову ж таки з точністю до фазового множника)

$$C = \sqrt{\frac{2}{a}}.$$

Остаточний результат:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi}{a}nx, \quad E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 n^2, \quad n = 1, 2, \dots$$

Розглянута задача є доброю ілюстрацією загальних висновків, зроблених раніше щодо властивостей власних функцій та власних значень ермітових операторів. Хвильова функція основного стану  $\psi_1(x)$  на проміжку  $0 < x < a$  не має вузлів, вона є дійсною і додатною. Наступна функція  $\psi_2(x)$ , що описує перший збуджений стан, має один вузол при  $x = a/2$  (див. рис. 18) і т.д.

Частинка, рухаючись в обмеженому об'ємі простору, має дискретні рівні енергії, причому, відповідно до принципу невизначеностей, характерний масштаб енергії  $\sim \hbar^2/2ma^2$ . Система  $\{\psi_n(x)\}$  утворює повний набір ортонормованих хвильових функцій,

$$\int_0^a \psi_n(x) \psi_{n'}(x) dx = \delta_{n,n'}.$$

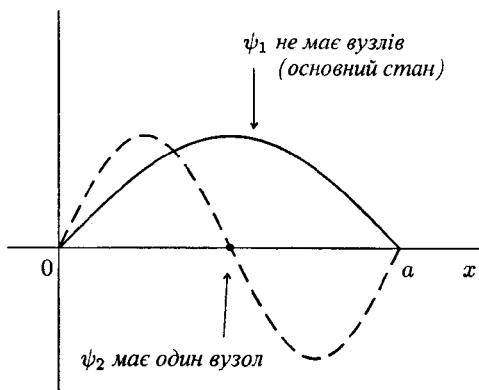


Рис. 18. Хвильові функції двох нижніх станів частинки в ящику.

Повнота функцій дає змогу отримати чимало цікавих співвідношень. Візьмемо, наприклад, функцію  $\psi(x) = 1/\sqrt{a}$ ,  $0 < x < a$ ,  $\psi(0) = \psi(a) = 0$ . Розкладемо її в ряд:

$$\psi(x) = \sum_n C_n \psi_n(x),$$

де

$$C_n = \int_0^a \psi_n(x) \psi(x) dx = \frac{\sqrt{2}}{a} \int_0^a \sin\left(\frac{\pi}{a} nx\right) dx = \frac{\sqrt{2}}{\pi n} [1 - (-1)^n],$$

або

$$C_n = \frac{2\sqrt{2}}{\pi n}, \quad n = 1, 3, 5, \dots; \quad C_n = 0, \quad n = 2, 4, 6, \dots$$

Враховуючи явний вигляд  $\psi(x)$ , знаходимо цікавий ряд

$$\frac{\pi}{4} = \sum_{n=1,3,5,\dots} \frac{1}{n} \sin\left(\frac{\pi}{a} nx\right).$$

З умови замкненості

$$\sum_{n=1}^{\infty} |C_n|^2 = 1$$

отримаємо також цікавий результат

$$\sum_{n=1,3,5,\dots} \frac{1}{n^2} = \frac{\pi^2}{8}.$$

Це своєю чергою дає

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = \sum_{n=1,3,5,\dots} \frac{1}{n^2} + \sum_{n=2,4,\dots} \frac{1}{n^2} = \frac{\pi^2}{8} + \frac{1}{4} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2},$$

звідки

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = \frac{\pi^2}{6}.$$

**Приклад. Хвильова функція частинки  $\psi_n(x)$  в імпульсному зображенні.** За означенням хвильова функція в імпульсному зображенні

$$\begin{aligned} C(p) &= \int_0^a \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \psi(x) dx = \frac{1}{\sqrt{\pi a \hbar}} \int_0^a e^{-ipx/\hbar} \sin\left(\frac{\pi}{a} nx\right) dx \\ &= 2n\sqrt{\pi a \hbar^3} \frac{\sin\left(\frac{pa}{2\hbar} + \frac{\pi}{2}n\right)}{(\pi n \hbar)^2 - (pa)^2} \exp\left\{-i\left(\frac{pa}{2\hbar} + \frac{\pi}{2}(n-1)\right)\right\}. \end{aligned}$$

Розподіл за імпульсами

$$|C(p)|^2 = \frac{4\pi a \hbar^3 n^2}{(\pi^2 n^2 \hbar^2 - p^2 a^2)^2} \sin^2\left(\frac{pa}{2\hbar} + \frac{\pi}{2}n\right).$$

Очевидно повинна виконуватись умова

$$\int_{-\infty}^{\infty} |C(p)|^2 dp = 1.$$

## § 20. Гармонічний осцилятор. Хвильовий підхід

У класичній механіці гармонічним осцилятором називають систему, функція Гамільтона якої

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}x^2.$$

Розв'язки класичних рівнянь руху добре відомі:

$$\begin{cases} x = x_0 \sin(\omega t + \delta), \\ p = m\omega x_0 \cos(\omega t + \delta), \end{cases}$$

тут  $\omega$  — частота коливань,  $x_0$  — амплітуда,  $\delta$  — початкова фаза. Енергія  $E$  набуває неперервний ряд значень:

$$E = \frac{m\omega^2}{2}x_0^2.$$

У квантовій механіці імпульс та координати замінюємо на оператори і гамільтоніан гармонічного осцилятора

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}\hat{x}^2.$$

Завдання полягає в знаходженні розв'язку рівняння Шредингера

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

Іншими словами, нам необхідно відшукати власні функції та власні значення оператора  $\hat{H}$ .

Розглянемо спочатку підхід на основі хвильової механіки. У координатному зображенні рівняння Шредингера має такий вигляд:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2}x^2\psi(x) = E\psi(x), \quad -\infty < x < \infty.$$

Уведемо безрозмірну величину  $\xi = x/l_0$ , де  $l_0 = \sqrt{\hbar/m\omega}$  — характерний масштаб довжини (квантова амплітуда). Обезрозміримо

це рівняння:

$$-\frac{d^2\psi(\xi)}{d\xi^2} + \xi^2\psi(\xi) = \frac{2E}{\hbar\omega}\psi(\xi).$$

З фізичних міркувань, беручи до уваги зростання потенціальної енергії при  $x \rightarrow \pm\infty$ , випливає, що  $\psi \rightarrow 0$  при  $\xi \rightarrow \pm\infty$ . В цьому випадку права частина рівняння прямує до нуля швидше, ніж ліва:

$$-\frac{d^2\psi(\xi)}{d\xi^2} + \xi^2\psi(\xi) = 0$$

Отже, при великих значеннях  $\xi$  розв'язок рівняння  $\psi(\xi) \sim \exp(\pm\xi^2/2)$ . З фізичних міркувань, знак "+" відкидаємо, і хвильова функція у цій границі  $\psi(\xi) \sim \exp(-\xi^2/2)$ . Звідси випливає, що хвильову функцію можна зобразити так:

$$\psi(\xi) = CH(\xi)e^{-\xi^2/2},$$

причому невідома функція  $H(\xi)$  на безмежності не повинна зростати швидше, ніж  $\exp(\xi^2/2)$ .

Підстановка цього виразу в рівняння Шредингера дає

$$H''(\xi) - 2\xi H'(\xi) + \left(\frac{2E}{\hbar\omega} - 1\right) H(\xi) = 0.$$

Залишемо невідому функцію  $H(\xi)$  у вигляді ряду

$$H(\xi) = \sum_{k \geq 0} a_k \xi^k$$

і підставимо його у рівняння. Маємо

$$\sum_{k \geq 2} a_k k(k-1) \xi^{k-2} - 2 \sum_{k \geq 0} a_k k \xi^k + \left(\frac{2E}{\hbar\omega} - 1\right) \sum_{k \geq 0} a_k \xi^k = 0.$$

У першому доданку покладаємо  $k-2 = k'$ , а потім  $k'$  знову перепозначаємо через  $k$ :

$$\sum_{k \geq 0} \left[ (k+2)(k+1)a_{k+2} - 2ka_k + \left(\frac{2E}{\hbar\omega} - 1\right) a_k \right] \xi^k = 0.$$

Для того, щоб сума степеневого ряду дорівнювала нулеві, необхідно, щоб кожний член ряду дорівнював нулеві. Це дає рекурентне рівняння для невідомих коефіцієнтів  $a_k$ :

$$a_{k+2} = a_k \frac{2k + 1 - 2E/\hbar\omega}{(k+2)(k+1)}.$$

При великих значеннях  $k$  знаходимо, що  $a_{k+2} = 2a_k/k$ . Звідси бачимо, що для коефіцієнтів з парними значками  $a_{2k} \sim 1/k!$ , і наш ряд для  $H(\xi)$  дає  $H(\xi) \sim \exp(\xi^2)$ . У результаті хвильова функція не буде задовольняти граничні умови  $\psi \rightarrow 0$ ,  $\xi \rightarrow \pm\infty$ . Для забезпечення граничних умов обриваємо ряд, покладаючи  $a_{n+2} = 0$ , але  $a_n \neq 0$ :

$$2n + 1 - 2E/\hbar\omega = 0.$$

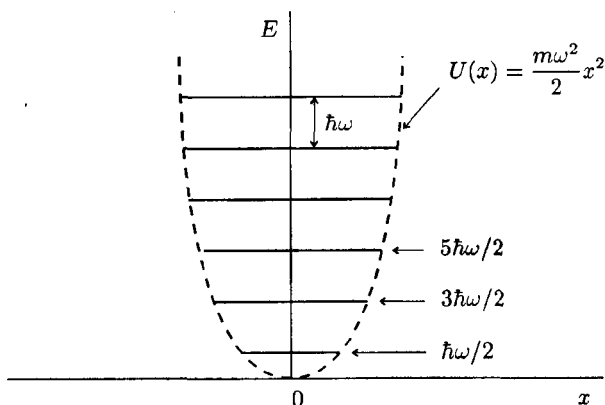


Рис. 19. Рівні енергії лінійного гармонічного осцилятора.

Це рівняння визначає рівні енергії  $E = E_n$  гармонічного осцилятора

$$E_n = \hbar\omega(n + 1/2), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

— вони, як бачимо, є еквідистантними (див. рис. 19). При цьому

коефіцієнти

$$a_{k+2} = a_k \frac{2(k-n)}{(k+2)(k+1)},$$

а функція  $H(\xi) = H_n(\xi)$ :

$$H_n(\xi) = \sum_{k=0}^n a_k \xi^k$$

— поліном Ерміта. Оскільки постійна нормування ще не визначена, виберемо коефіцієнт при  $\xi^n$  рівним  $2^n$ , решта знаходимо з рекурентних співвідношень. Декілька перших поліномів мають вигляд

$$H_0(\xi) = 1, \quad H_1(\xi) = 2\xi, \quad H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2, \quad \dots$$

Виявляється, що поліноми Ерміта можна записати в дуже зручній формі:

$$H_n(\xi) = e^{\xi^2} \left( -\frac{d}{d\xi} \right)^n e^{-\xi^2}.$$

Справді, неважко переконатись, що цей вираз задовольняє рівняння для функції  $H(\xi)$ , якщо енергія  $E = E_n$ . Поліном Ерміта можна зобразити і так:

$$H_n(\xi) = e^{\xi^2} \left( -\frac{d}{d\xi} \right)^n e^{-\xi^2} = e^{\xi^2/2} \left( \xi - \frac{d}{d\xi} \right)^n e^{-\xi^2/2}.$$

Отже, хвильові функції гармонічного осцилятора

$$\psi_n(x) = C_n e^{-\xi^2/2} H_n(\xi).$$

Постійні  $C_n$  вважаємо дійсними величинами і знаходимо їх з умови нормування. Для цього підраховуємо інтеграл

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{n'}(x) \psi_n(x) dx &= \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} C_{n'} C_n \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} H_{n'}(\xi) H_n(\xi) d\xi \\ &= C_{n'} C_n \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \int_{-\infty}^{\infty} H_{n'}(\xi) \left( -\frac{d}{d\xi} \right)^n e^{-\xi^2} d\xi. \end{aligned}$$



Ми використали явний вигляд полінома Ерміта. Нехай  $n' < n$  і інтегруємо  $n$  разів частинами:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{n'}(x) \psi_n(x) dx = C_{n'} C_n \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} \frac{d^n H_{n'}(\xi)}{d\xi^n} d\xi.$$

Похідна під інтегралом при  $n' < n$  дорівнює нулеві, а отже, інтеграл також дорівнює нулеві. Якщо  $n > n'$ , то розкриваємо явно поліном  $H_{n'}(\xi)$  і проводимо так само  $n'$ -кратне інтегрування частинами — знову отримуємо, що інтеграл дорівнює нулеві. Отже, хвильові функції є ортогональними, як і повинно бути. Якщо  $n = n'$ , то похідні під інтегралом дають внесок лише від максимального степеня полінома. Цей внесок дорівнює  $2^n n!$ . З умови нормування

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^2(x) dx = C_n^2 \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} 2^n n! \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi \\ &= C_n^2 \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} 2^n n! \sqrt{\pi} \end{aligned}$$

знаходимо

$$C_n = \left( \frac{m\omega}{\pi \hbar} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}}.$$

Отже, остаточно

$$\psi_n(x) = \left( \frac{m\omega}{\pi \hbar} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} e^{-\xi^2/2} H_n(\xi),$$

причому

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{n'} \psi_n dx = \delta_{n', n}.$$

Стани є невідродженими, і кожному значенню енергії відповідає одна хвильова функція.

В основному стані, коли  $n = 0$ , енергія осцилятора має найменше значення, але не дорівнює нулеві:

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$$

— так звана енергія нульових коливань. Це наслідок принципу невизначеностей Гайзенберга: не може бути одночасно  $\langle x^2 \rangle = 0$  і  $\langle p^2 \rangle = 0$  (див. приклади до §6).

Хвильова функція основного стану

$$\psi_0(\xi) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-\xi^2/2}.$$

Як бачимо, вона є безвузловою. Хвильова функція першого збудженого стану

$$\psi_1(\xi) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-\xi^2/2} \sqrt{2}\xi,$$

яка відповідає енергії  $E_1 = 3\hbar\omega/2$ , має один вузол (рис. 20).

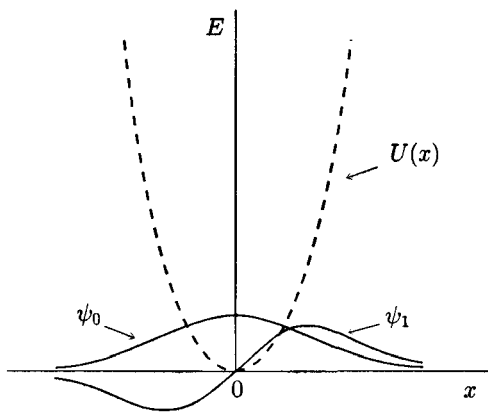


Рис. 20. Хвильові функції лінійного гармонічного осцилятора.

## § 21. Гармонічний осцилятор. Метод операторів породження та знищення

Почнемо з того, що знову запишемо вихідні вирази для оператора Гамільтона нашої задачі, переставні співвідношення для операторів координати й імпульсу та рівняння на власні функції і власні значення, не конкретизуючи представлення:

$$\begin{cases} \hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}\hat{x}^2, \\ \hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x} = i\hbar, \\ \hat{H}\psi = E\psi. \end{cases}$$

Гамільтоніан є квадратичною формою, і напрошується його розклад на “прості множники”. Для цього введемо оператори

$$\begin{aligned} \hat{b} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} + i \frac{\hat{p}}{\sqrt{m\hbar\omega}} \right), \\ \hat{b}^+ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} - i \frac{\hat{p}}{\sqrt{m\hbar\omega}} \right). \end{aligned}$$

Візьмемо добуток

$$\hat{b}^+\hat{b} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{m\omega}{\hbar} \hat{x}^2 + \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}} i(\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x}) + \frac{\hat{p}^2}{m\hbar\omega} \right\},$$

тобто

$$\hat{b}^+\hat{b} = \frac{m\omega\hat{x}^2}{2\hbar} + \frac{\hat{p}^2}{2m\hbar\omega} - \frac{1}{2}.$$

Аналогічно

$$\hat{b}\hat{b}^+ = \frac{m\omega\hat{x}^2}{2\hbar} + \frac{\hat{p}^2}{2m\hbar\omega} + \frac{1}{2}.$$

Так що переставні співвідношення для цих операторів:

$$\hat{b}\hat{b}^+ - \hat{b}^+\hat{b} = 1.$$

Очевидно, що

$$\hat{H} = \hbar\omega \left( \hat{b}^+ \hat{b} + \frac{1}{2} \right).$$

Тому вихідне рівняння на власні значення та власні функції для  $\hat{H}$  набуває вигляду:

$$\hbar\omega \left( \hat{b}^+ \hat{b} + \frac{1}{2} \right) \psi = E\psi.$$

Подіємо зліва на це рівняння оператором  $\hat{b}^+$ :

$$\hbar\omega \left( \hat{b}^+ \hat{b}^+ \hat{b} + \frac{1}{2} \hat{b}^+ \right) \psi = E \hat{b}^+ \psi.$$

Використаємо тепер переставні співвідношення операторів  $\hat{b}$ ,  $\hat{b}^+$ :

$$\hbar\omega \left( \hat{b}^+ \hat{b} \hat{b}^+ - \hat{b}^+ + \frac{1}{2} \hat{b}^+ \right) \psi = E \hat{b}^+ \psi,$$

$$\hbar\omega \left( \hat{b}^+ \hat{b} - 1 + \frac{1}{2} \right) \hat{b}^+ \psi = E \hat{b}^+ \psi,$$

$$\hbar\omega \left( \hat{b}^+ \hat{b} + \frac{1}{2} \right) \hat{b}^+ \psi = (E + \hbar\omega) \hat{b}^+ \psi.$$

Ми знову прийшли до рівняння на власні функції та власні значення, але з енергією, збільшеною на  $\hbar\omega$ , і з хвильовою функцією  $\hat{b}^+ \psi$ . Отже, якщо хвильовій функції  $\psi$  відповідає енергія  $E$ , то хвильовій функції  $\psi_1 = \hat{b}^+ \psi$  — енергія  $E + \hbar\omega$ :

$$\hbar\omega \left( \hat{b}^+ \hat{b} + \frac{1}{2} \right) \psi_1 = (E + \hbar\omega) \psi_1.$$

Проводячи аналогічні перетворення і далі, отримаємо такий ланцюжок для хвильових функцій та відповідних значень енергії:

$$\psi \rightarrow E,$$

$$\psi_1 = \hat{b}^+ \psi \rightarrow E_1 = E + \hbar\omega,$$

$$\psi_2 = \hat{b}^+ \psi_1 = (\hat{b}^+)^2 \psi \rightarrow E_2 = E_1 + \hbar\omega = E + 2\hbar\omega,$$

.....

$$\psi_n = (\hat{b}^+)^n \psi \rightarrow E_n = E + n\hbar\omega.$$

Подіємо тепер оператором  $\hat{b}$  на наше вихідне рівняння

$$\hbar\omega \hat{b} \left( \hat{b}^+ \hat{b} + \frac{1}{2} \right) \psi = E \hat{b} \psi,$$

такі ж міркування, як і щойно наведені, дають

$$\hbar\omega \left( \hat{b}^+ \hat{b} + \frac{1}{2} \right) \psi'_1 = (E - \hbar\omega) \psi'_1,$$

$$\psi'_1 = \hat{b} \psi.$$

Отже, якщо  $\psi$  відповідає енергії  $E$ , то  $\psi'_1 = \hat{b} \psi$  — енергія на квант  $\hbar\omega$  менша:  $E - \hbar\omega$ . Повторюючи цей процес, приходимо до такого ланцюжка співвідношень:

$$\psi \rightarrow E,$$

$$\psi'_1 = \hat{b} \psi \rightarrow E'_1 = E - \hbar\omega,$$

$$\psi'_2 = \hat{b} \psi'_1 = (\hat{b})^2 \psi \rightarrow E'_2 = E'_1 - \hbar\omega = E - 2\hbar\omega,$$

.....

$$\psi'_n = (\hat{b})^n \psi \rightarrow E'_n = E - n\hbar\omega.$$

Як бачимо, оператор  $\hat{b}^+$ , діючи на деяку стартову амплітуду стану, збільшує енергію на квант  $\hbar\omega$ , а оператор  $\hat{b}$  зменшує  $E$  на квант  $\hbar\omega$ . Звідси їхня назва:  $\hat{b}^+$  — оператор породження,  $\hat{b}$  — оператор знищення квантів. Підберемо тепер цю стартову хвильову функцію так, щоб енергія, яка їй відповідає, була найменшою, тобто мова йде про основний стан. Означення основного стану, або, як його ще називають, вакуумного стану  $\psi_0$ , фіксуємо рівнянням:

$$\hat{b} \psi_0 = 0.$$

Це постулат, який ми приймаємо без доведення на підставі інтуїтивних міркувань: станів з енергією меншою, ніж мінімальне значення, уже не існує, хвильові функції таких станів просто дорівнюють нулеві. Енергію основного стану  $E_0$  знаходимо з рівняння Шредингера, беручи до уваги означення  $\psi_0$ . Маємо:

$$\hbar\omega(\hat{b}^+\hat{b} + 1/2)\psi_0 = E_0\psi_0,$$

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}.$$

Отже, розв'язок нашої задачі такий:

$$\begin{cases} \psi_n = C_n(\hat{b}^+)^n\psi_0, & C_0 = 1, \\ E_n = \hbar\omega(n + 1/2). \end{cases}$$

де  $C_n$  — постійні нормування. Обчислимо їх. Отже,

$$\int \psi_n^* \psi_n dq = 1,$$

або в явному вигляді

$$|C_n|^2 \int [(\hat{b}^+)^n\psi_0]^* (\hat{b}^+)^n\psi_0 dq = 1.$$

Далі

$$|C_n|^2 \int \left( \hat{b}^+ \frac{\psi_{n-1}}{C_{n-1}} \right)^* \hat{b}^+ \frac{\psi_{n-1}}{C_{n-1}} dq = 1.$$

“Перекинемо” дію оператора  $(\hat{b}^+)^*$  направо, увівши транспонований оператор  $(\hat{b}^+)^* = (\hat{b}^+)^+ = \hat{b}$ :

$$\left| \frac{C_n}{C_{n-1}} \right|^2 \int \psi_{n-1}^* \hat{b} \hat{b}^+ \psi_{n-1} dq = 1.$$

Оскільки

$$\hbar\omega(\hat{b}^+\hat{b} + 1/2)\psi_{n-1} = E_{n-1}\psi_{n-1} = \hbar\omega(n - 1 + 1/2)\psi_{n-1},$$

то

$$\hat{b}\hat{b}^+\psi_{n-1} = (1 + \hat{b}^+\hat{b})\psi_{n-1} = [1 + (n - 1)]\psi_{n-1}.$$

Тепер маємо

$$\left| \frac{C_n}{C_{n-1}} \right|^2 n \int \psi_{n-1}^* \psi_{n-1} dq = 1,$$

$$\left| \frac{C_n}{C_{n-1}} \right|^2 n = 1$$

або з точністю до фазового множника, з якою визначаються хвильові функції,

$$C_n = \frac{C_{n-1}}{\sqrt{n}}.$$

Маємо рекурентну формулу:

$$\begin{aligned} C_n &= \frac{C_{n-1}}{\sqrt{n}} = \frac{1}{\sqrt{n}} \frac{C_{n-2}}{\sqrt{n-1}} = \frac{1}{\sqrt{n(n-1)}} \frac{C_{n-3}}{\sqrt{n-2}} = \dots = \frac{1}{\sqrt{n!}} C_0 \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}}. \end{aligned}$$

Отже, остаточно

$$\begin{cases} \psi_n = \frac{(\hat{b}^+)^n}{\sqrt{n!}} \psi_0, \\ E_n = \hbar\omega(n + 1/2). \end{cases}$$

Підкреслимо, що ми отримали цей результат, не переходячи до конкретного зображення, на якому реалізується алгебра операторів  $\hat{b}^+$  та  $\hat{b}$ .

Розглянемо координатне представлення, коли  $\hat{p} = -i\hbar d/dx$ ,  $\hat{x} = x$ , а оператори

$$\hat{b} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \xi + \frac{d}{d\xi} \right), \quad \hat{b}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \xi - \frac{d}{d\xi} \right),$$

де

$$\xi = x / \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}.$$

Знайдемо явний вигляд вакуумного стану  $\psi_0 = \psi_0(\xi)$ , виходячи з його означення:

$$\hat{b}\psi_0 = 0,$$

$$\xi\psi_0 + \frac{d\psi_0}{d\xi} = 0.$$

Очевидно, що

$$\psi_0 = Ce^{-\xi^2/2},$$

де постійну нормування знаходимо з умови

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_0|^2 dx = 1,$$

$$C = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4},$$

так що хвильова функція

$$\psi_0(\xi) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-\xi^2/2}.$$

Тепер

$$\begin{aligned}\psi_n(\xi) &= \frac{(\hat{b}^+)^n \psi_0}{\sqrt{n!}} = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\xi - \frac{d}{d\xi}\right)^n e^{-\xi^2/2} \\ &= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} e^{-\xi^2/2} H_n(\xi),\end{aligned}$$

де поліном Ерміта

$$H_n(\xi) = e^{\xi^2/2} \left(\xi - \frac{d}{d\xi}\right)^n e^{-\xi^2/2} = e^{\xi^2/2} \left(-\frac{d}{d\xi}\right)^n e^{-\xi^2/2}.$$

Метод операторів породження і знищення широко використовують у різних задачах квантової теорії. Розглянуте представлення застосовується до опису електромагнітного поля, коливань ґратки, явища надплинності і т.д. Це представлення є частковим випадком загального представлення вторинного квантування, як його називають, або представлення чисел заповнення для випадку, коли частинки або збудження мають цілий спин — випадок статистики Бозе-Айнштейна.



Торкнемось ще питання когерентних станів. Розглянемо формально рівняння на власні значення для оператора знищення:

$$\hat{b}\psi_\alpha = \alpha\psi_\alpha, \quad \hat{b}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle,$$

$\alpha$  — індекс представлення (квантове число). Оператор  $\hat{b}$  неермітовий, тому його власне значення

$$\alpha = \operatorname{Re} \alpha + i \operatorname{Im} \alpha$$

— комплексне число. Набір функцій  $\psi_\alpha$  утворює повну систему. Функції  $\psi_\alpha$  називають ще когерентними станами<sup>1</sup>. Вони є тими станами, які мінімізують невизначеність Гайзенберга:

$$\langle (\widehat{\Delta x})^2 \rangle \langle (\widehat{\Delta p})^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{4},$$

де усереднення відбувається по станах  $\psi_\alpha$ . У цьому легко переконатись, якщо рівняння на мінімізуючий пакет, яке ми розглядали раніше, порівняти з рівнянням на власне значення оператора  $\hat{b}$  в координатному представленні — ці рівняння є однаковими. Тому представлення когерентних станів  $\psi_\alpha$  ще називають представленням мінімізуючих хвильових пакетів.

Цікаво навести розклад  $\psi_\alpha$  в ряд за власними станами оператора  $\hat{b}^+\hat{b}$ , тобто за хвильовими функціями осцилятора  $\psi_n$ . Просте доведення цього співвідношення залишаємо читачеві:

$$\psi_\alpha = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \psi_n.$$

**Приклад 1. Матричний підхід до осциляторної задачі.** Запишемо рівняння Еренфеста, тобто рівняння руху для операторів координати та імпульсу осцилятора з гамільтоніаном  $\hat{H} = \hat{p}^2/2m + m\omega^2 \hat{x}^2/2$ :

$$\hat{\dot{x}} = \frac{\hat{p}}{m}, \quad \hat{\dot{p}} = -m\omega^2 \hat{x}.$$

<sup>1</sup>Назва відображає той факт, що Р. Глаубер ці стани застосував для дослідження когерентних джерел світла (1963 р.). Уперше ці стани розглянув ще в 1926 році Е. Шредингер.

Поставимо ще по одній крапці зліва і справа в першому рівнянні і, скориставшись другим, знаходимо

$$\hat{x} + \omega^2 \hat{x} = 0.$$

Візьмемо матричний елемент, побудований на власних функціях оператора  $\hat{H}$ :

$$\ddot{x}_{kn} + \omega^2 x_{kn} = 0.$$

Далі пригадаємо, що з рівнянь Гайзенберга випливає

$$\dot{x}_{kn} = i\omega_{kn}x_{kn},$$

$$\ddot{x}_{kn} = i\omega_{kn}\dot{x}_{kn} = -\omega_{kn}^2 x_{kn},$$

і тому наше рівняння дає

$$(\omega^2 - \omega_{kn}^2) x_{kn} = 0.$$

Отже,  $x_{kn} \neq 0$  лише за умови, що  $\omega_{kn} = \pm\omega$ . Перенумеруємо елементи матриці  $x_{kn}$  так, щоб ненульові значення позначались сусідніми індексами:  $x_{n\pm 1, n} \neq 0$ ,  $\omega_{n\pm 1, n} = \pm\omega$ . Вираз для енергії знайдемо, обчисливши діагональний матричний елемент гамільтоніана,

$$\begin{aligned} E_n &= (\hat{H})_{nn} = \frac{m}{2}(\dot{x})_{nn}^2 + \frac{m\omega^2}{2}(\hat{x})_{nn}^2 \\ &= \frac{m}{2} \sum_k \dot{x}_{nk} \dot{x}_{kn} + \frac{m\omega^2}{2} \sum_k x_{nk} x_{kn} \\ &= \sum_k \left( \frac{m}{2} \omega_{kn}^2 + \frac{m}{2} \omega^2 \right) x_{nk} x_{kn} \\ &= \frac{m}{2} \omega_{n+1, n}^2 x_{n, n+1} x_{n+1, n} + \frac{m}{2} \omega_{n-1, n}^2 x_{n, n-1} x_{n-1, n} \\ &\quad + \frac{m}{2} \omega^2 (x_{n, n+1} x_{n+1, n} + x_{n, n-1} x_{n-1, n}) \\ &= m\omega^2 (x_{n+1, n}^2 + x_{n-1, n}^2), \end{aligned}$$

нагадаємо, що з умови ермітовості оператора координати  $x_{kn} = x_{nk}$ .

З переставних співвідношень  $\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x} = i\hbar$  та  $\hat{p} = m\hat{\dot{x}}$  маємо  $\hat{x}\hat{\dot{x}} - \hat{\dot{x}}\hat{x} = i\hbar/m$ , або в матричній формі для діагональних елементів

$$(\hat{x}\hat{\dot{x}})_{nn} - (\hat{\dot{x}}\hat{x})_{nn} = \frac{i\hbar}{m},$$

$$\sum_k (x_{nk}\dot{x}_{kn} - \dot{x}_{nk}x_{kn}) = \frac{i\hbar}{m}$$

або

$$\sum_k x_{nk}x_{kn}\omega_{kn} = \frac{\hbar}{2m},$$

$$x_{n+1,n}^2\omega_{n+1,n} + x_{n-1,n}^2\omega_{n-1,n} = \frac{\hbar}{2m},$$

$$x_{n+1,n}^2 - x_{n-1,n}^2 = \frac{\hbar}{2m\omega}.$$

Ми отримали рекурентне рівняння для  $A_n = x_{n,n-1}^2$ :

$$A_{n+1} - A_n = \frac{\hbar}{2m\omega}.$$

Будемо починати нумерацію з  $n=0$ , тому за означенням  $x_{0,-1}=0$ . Тоді очевидно

$$A_n = \frac{\hbar}{2m\omega}n.$$

Звідси знаходимо (з точністю до фазового множника)

$$x_{n,n-1} = x_{n-1,n} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}n,$$

решта  $x_{n,k} = 0$ . З виразу для енергії знаходимо

$$E_n = m\omega^2 \left( \frac{\hbar}{2m\omega}(n+1) + \frac{\hbar}{2m\omega}n \right),$$

тобто

$$E_n = \hbar\omega(n + 1/2).$$

Задача розв'язана: знайдено рівні енергії та матричні елементи операторів.

**Приклад 2.** Імпульсне представлення для осциляторної задачі. У цьому представленні  $\hat{p} = p$ ,  $\hat{x} = i\hbar d/dp$ , а оператори

$$\hat{b} = i(\eta + d/d\eta)/\sqrt{2},$$

$$\hat{b}^+ = -i(\eta - d/d\eta)/\sqrt{2},$$

де  $\eta = p/\sqrt{m\hbar\omega}$ . Для основного стану маємо

$$\hat{b}\psi_0(\eta) = 0,$$

$$\psi_0(\eta) = C_0 e^{-\eta^2/2},$$

де з умови нормування  $C_0 = (\pi\hbar m\omega)^{-1/4}$ . Далі

$$\psi_n(\eta) = \frac{(\hat{b}^+)^n}{\sqrt{n!}} \psi_0 = \frac{1}{\sqrt{n!2^n}} \frac{1}{(\pi\hbar m\omega)^{1/4}} (-i)^n \left(\eta - \frac{d}{d\eta}\right)^n e^{-\eta^2/2}.$$

Або, опускаючи фазовий множник і згадавши означення поліномів Ерміта, остаточно маємо:

$$\psi_n(\eta) = \frac{1}{(\pi\hbar m\omega)^{1/4}} \frac{1}{\sqrt{n!2^n}} e^{-\eta^2/2} H_n(\eta).$$

## § 22. Проходження частинки крізь потенціальний бар'єр

У класичній механіці рух частинки є неможливим, якщо різниця між її повною енергією  $E$  та потенціальною  $U$  є від'ємною величиною, — це означає, що кінетична енергія, за означенням величина додатна, стала б від'ємною. У квантовій механіці ймовірність перебування частинки в області, де  $E - U < 0$ , відмінна від нуля. Це видно, зокрема, і з розв'язку задачі для гармонічного осцилятора: хвильова функція у цій області експоненціально спадає, але відмінна від нуля. Це, зрозуміло, не означає, що кінетична енергія частинки є від'ємною. Легко переконатись, що її середнє значення (а саме середнє значення є вимірювальною величиною) величина додатна.

Розглянемо рух частинки для одновимірного випадку з потенціальною енергією  $U = U(x)$ , яка зображена на рис. 21.

Якщо частинка, яка рухається зліва направо, має енергію  $E$ , меншу від максимального значення  $U(x)$ , то у класичному випадку вона не зможе подолати цього потенціального бар'єра, а зупиниться в точці  $x_1$ , коли  $E = U(x_1)$ , після чого буде рухатись у протилежному напрямку — тобто відіб'ється від бар'єра. Координату  $x_1$  називають класичною точкою повороту. У квантовій механіці можливим є рух і в "забороненій зоні" між класичними точками повороту  $x_1 \leq x \leq x_2$ , тому що хвильова функція у цій області, хоча й значно зменшується, однак є відмінною від нуля, отже, і ймовірність перебування частинки у цій "забороненій зоні" відмінна від нуля. Виникає цікава задача розрахунку ймовірності проходження частинки крізь такий потенціальний бар'єр. Це інший тип задач, ніж задача на власні значення та власні функції: енергія частинки є відомою величиною, вона нам задана, необхідно знайти лише хвильову функцію.

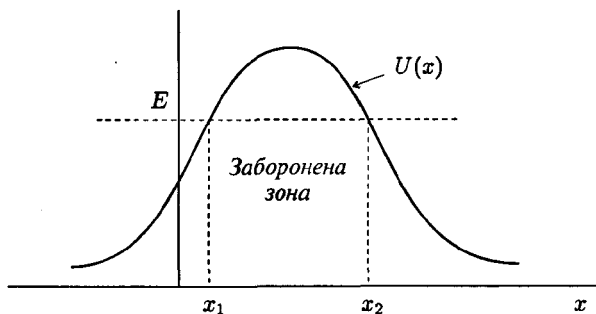


Рис. 21. Потенціальний бар'єр.

Припустимо, зліва на бар'єр налітає частинка з заданою густиною потоку ймовірності  $j_0$ . Нехай частина  $j_1$  цього потоку описує рух після відбивання частинки від бар'єра, а  $j_2$  — це потік справа від бар'єра, тобто в області  $x > x_2$ . Очевидно, згідно з законом збереження потоку,

$$j_0 = j_1 + j_2.$$

Уведемо експериментально вимірювальні величини: відношення

$$D = j_2/j_0,$$

яке будемо називати коефіцієнтом проходження крізь бар'єр або коефіцієнтом прозорості бар'єра, та величину

$$R = j_1/j_0$$

— коефіцієнт відбивання від бар'єра. Очевидно, що

$$D + R = 1.$$

Нагадаємо також, що густина потоку ймовірності розраховується за загальним виразом

$$j = \frac{\hbar}{2mi} \left( \psi^*(x) \frac{d\psi(x)}{dx} - \psi(x) \frac{d\psi^*(x)}{dx} \right).$$

Для розрахунку величини  $D$  та  $R$  необхідно знайти хвильову функцію частинки зліва від бар'єра  $x < x_1$ , справа від нього  $x > x_2$  та всередині бар'єра  $x_1 \leq x \leq x_2$  з урахуванням неперервності хвильової функції та її першої похідної (поток) в класичних точках повороту  $x_1$  та  $x_2$ .

Спростимо нашу задачу і візьмемо як модель прямокутний бар'єр (див. рис. 22), коли потенціальна енергія

$$U(x) = \begin{cases} 0, & x < 0, \\ U = \text{const}, & 0 \leq x \leq a, \\ 0, & x > a. \end{cases}$$

У першій області  $x < 0$  для хвильової функції  $\psi_1 = \psi_1(x)$  маємо рівняння Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_1}{dx^2} = E\psi_1,$$

а розв'язок

$$\psi_1(x) = A_1 e^{ik_0 x} + A_2 e^{-ik_0 x}, \quad k_0 = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}.$$

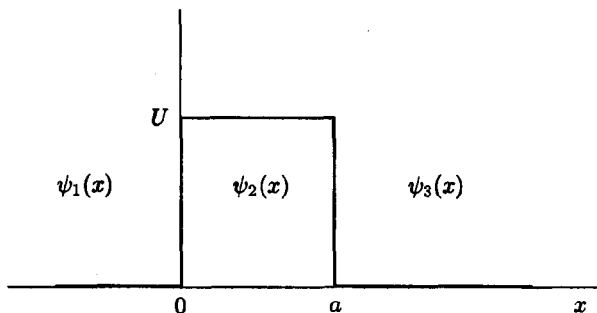


Рис. 22. Елементарний прямокутний бар'єр.

У другій області  $0 \leq x \leq a$  хвильову функцію  $\psi_2 = \psi_2(x)$  визначаємо з рівняння

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_2}{dx^2} + U \psi_2 = E \psi_2$$

і

$$\psi_2(x) = B_1 e^{ikx} + B_2 e^{-ikx}, \quad k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - U)}.$$

Нарешті, у третій області для  $\psi_3 = \psi_3(x)$  отримуємо:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_3}{dx^2} = E \psi_3,$$

$$\psi_3(x) = C_1 e^{ik_0 x} + C_2 e^{-ik_0 x}.$$

Оскільки відбитої хвилі, яка б рухалась у напрямку початку координат, у цій області немає, то коефіцієнт  $C_2 = 0$ .

Тепер знаходимо потоки у відповідних областях:

$$j_0 = |A_1|^2 \frac{\hbar k_0}{m},$$

$$j_1 = |A_2|^2 \frac{\hbar k_0}{m},$$

$$j_2 = |C_1|^2 \frac{\hbar k_0}{m}.$$

Коефіцієнти прозорості та відбивання

$$D = \left| \frac{C_1}{A_1} \right|^2, \quad R = \left| \frac{A_2}{A_1} \right|^2.$$

Урахуємо тепер умови неперервності хвильової функції та її першої похідної в точках  $x = 0$  та  $x = a$ :

$$\begin{cases} \psi_1(0) = \psi_2(0), \\ \psi'_1(0) = \psi'_2(0), \\ \psi_2(a) = \psi_3(a), \\ \psi'_2(a) = \psi'_3(a). \end{cases}$$

Використовуючи явний вигляд хвильових функцій, знаходимо рівняння для коефіцієнтів  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  та  $C_1$  (коефіцієнт  $A_1$  задається падаючим потоком  $j_0$ ):

$$\begin{cases} A_1 + A_2 = B_1 + B_2, \\ k_0(A_1 - A_2) = k(B_1 - B_2), \\ B_1 e^{ika} + B_2 e^{-ika} = C_1 e^{ik_0 a}, \\ k(B_1 e^{ika} - B_2 e^{-ika}) = k_0 C_1 e^{ik_0 a}. \end{cases}$$

Розглянемо спочатку випадок  $E > U$ , коли величина  $k$  є дійсною. Поділимо всі рівняння на  $A_1$ , позначаючи

$$\frac{A_2}{A_1} = A, \quad \frac{B_1}{A_1} = B, \quad \frac{B_2}{A_1} = B', \quad \frac{C_1}{A_1} = C.$$

Так що

$$D = |C|^2, \quad R = |A|^2.$$



Тепер система рівнянь набуває вигляду

$$\begin{cases} 1 + A = B + B', \\ \frac{k_0}{k}(1 - A) = B - B', \\ Be^{ika} + B'e^{-ika} = Ce^{ik_0a}, \\ \frac{k}{k_0}(Be^{ika} - B'e^{-ika}) = Ce^{ik_0a}. \end{cases}$$

Додамо третє і четверте рівняння цієї системи, попередньо помноживши останнє на  $k_0/k$ ,

$$2Be^{ika} = C \left(1 + \frac{k_0}{k}\right) e^{ik_0a}$$

та візьмемо їхню різницю

$$2B'e^{-ika} = C \left(1 - \frac{k_0}{k}\right) e^{ik_0a}.$$

Отже, отримаємо

$$B = \frac{C}{2} e^{-ika} \left(1 + \frac{k_0}{k}\right) e^{ik_0a},$$

$$B' = \frac{C}{2} e^{ika} \left(1 - \frac{k_0}{k}\right) e^{ik_0a}.$$

Підставимо ці вирази у два перших рівняння, попередньо помноживши друге на  $k/k_0$ :

$$1 + A = \frac{C}{2} e^{ik_0a} \left\{ e^{-ika} \left(1 + \frac{k_0}{k}\right) + e^{ika} \left(1 - \frac{k_0}{k}\right) \right\},$$

$$1 - A = \frac{C}{2} e^{ik_0a} \frac{k}{k_0} \left\{ e^{-ika} \left(1 + \frac{k_0}{k}\right) - e^{ika} \left(1 - \frac{k_0}{k}\right) \right\}.$$

Додамо ці вирази і знайдемо

$$2 = \frac{C}{2} e^{ik_0 a} \left\{ e^{-ika} \left( 1 + \frac{k_0}{k} + \frac{k}{k_0} + 1 \right) + e^{ika} \left( 1 - \frac{k_0}{k} - \frac{k}{k_0} + 1 \right) \right\}.$$

Вираз у фігурних дужках

$$\begin{aligned} & \left( e^{-ika} + e^{ika} \right) + \frac{k_0}{k} \left( e^{-ika} - e^{ika} \right) + \frac{k}{k_0} \left( e^{-ika} - e^{ika} \right) \\ & + \left( e^{-ika} + e^{ika} \right) = 2 \cos ka + \frac{k_0}{k} (-2i) \sin ka \\ & + \frac{k}{k_0} (-2i) \sin ka + 2 \cos ka = 4 \cos ka - 2i \left( \frac{k_0}{k} + \frac{k}{k_0} \right) \sin ka. \end{aligned}$$

Тепер

$$C = \frac{e^{-ik_0 a}}{\cos ka - \frac{i}{2} \left( \frac{k_0}{k} + \frac{k}{k_0} \right) \sin ka}.$$

Отже, коефіцієнт прозорості

$$\begin{aligned} D &= |C|^2 = \frac{1}{\cos^2 ka + \frac{1}{4} \left( \frac{k_0}{k} + \frac{k}{k_0} \right)^2 \sin^2 ka} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \left\{ \left( \frac{k_0}{k} + \frac{k}{k_0} \right)^2 - 4 \right\} \sin^2 ka}. \end{aligned}$$

Або

$$D = \frac{1}{1 + \left( \frac{k}{k_0} - \frac{k_0}{k} \right)^2 \frac{\sin^2 ka}{4}}.$$

Урахуємо тепер явний вигляд величин  $k$  та  $k_0$  і остаточно для  $E \geq U$

$$D = \frac{1}{1 + \frac{U^2}{4E(E-U)} \sin^2 ka}.$$

Для коефіцієнта відбивання  $R = 1 - D$  знаходимо

$$R = \frac{\left(1 - \frac{k_0^2}{k^2}\right)^2 \sin^2 ka}{4 \frac{k_0^2}{k^2} + \left(1 - \frac{k_0^2}{k^2}\right)^2 \sin^2 ka}.$$

Ці результати легко перенести на випадок  $E < U$ , зробивши аналітичне продовження. Маємо

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - U)} = i\kappa,$$

де

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(U - E)},$$

— дійсна величина. Це дає

$$D = \frac{1}{1 + \left(\frac{\kappa}{k_0} + \frac{k_0}{\kappa}\right)^2 \left(\frac{\text{sh} \kappa a}{2}\right)^2},$$

або

$$D = \frac{1}{1 + \frac{U^2}{4E(U-E)} \text{sh}^2 \kappa a}.$$

У випадку, коли енергія частинки, що налітає на бар'єр, дорівнює його висоті, коефіцієнт прозорості

$$D = \frac{1}{1 + \frac{U}{4} \frac{\hbar^2}{2ma^2}}.$$

Якщо ж енергія  $E \rightarrow 0$ ,  $\kappa = \sqrt{\frac{2mU}{\hbar^2}}$ , то коефіцієнт прозорості також прямує до нуля:

$$D = \frac{4E}{U \text{sh}^2 \sqrt{\frac{2ma^2}{\hbar^2}} U}.$$

З виразу для коефіцієнта прозорості при  $E \geq U$  випливає, що

$$D \rightarrow 1, \quad E \rightarrow \infty.$$

З цього ж виразу видно також, що при  $ka = n\pi$ ,  $n = 1, 2, \dots$  величина  $D = 1$ . Стани з такими значеннями енергії частинки називають резонансними станами:

$$k^2 = n^2 \left( \frac{\pi}{a} \right)^2,$$

$$\frac{2m}{\hbar^2}(E - U) = n^2 \left( \frac{\pi}{a} \right)^2$$

або

$$E_n = U + \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\pi}{a} \right)^2 n^2.$$

Отже, якщо частинка має резонансне значення енергії, то коефіцієнт прозорості бар'єра точно дорівнює одиниці. У цьому випадку на ширині бар'єра вкладається ціле число півдовжин хвилі де Бройля:  $ka = n\pi$ ,  $k = 2\pi/\lambda$ ,  $a = n\lambda/2$ . Цікаво, що ці значення енергії збігаються (враховуючи зсув на постійну  $U$ ) з енергетичними рівнями частинки, що рухається в прямокутній потенціальній ямі з безмежно високими стінками. На рис. 23 зображено графік залежності коефіцієнта прозорості від енергії.

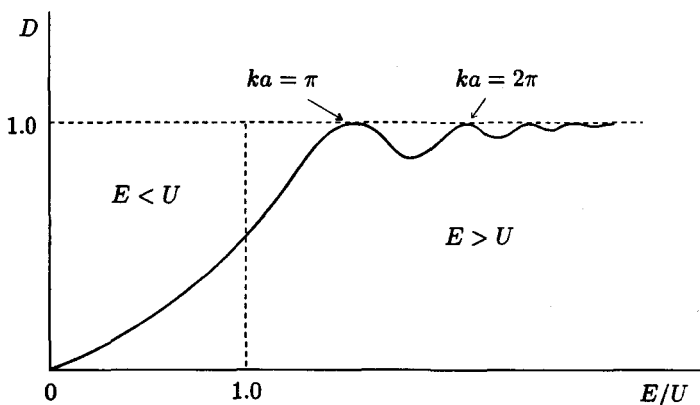


Рис. 23. Залежність коефіцієнта прозорості від енергії для прямокутного бар'єра.

Розглянемо тепер випадок бар'єра значної ширини та висоти, коли  $\kappa a \gg 1$ ,  $\text{sh} \kappa a \rightarrow e^{\kappa a}/2$ .

У результаті

$$D = D_0 e^{-2\kappa a},$$

де величина

$$D_0 = \frac{16 \frac{\kappa^2}{k_0^2}}{\left(1 + \frac{\kappa^2}{k_0^2}\right)^2},$$

причому  $D_0 \sim 1$ , так що

$$D \simeq e^{-2\kappa a} = \exp\left(-\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(U-E)}\right).$$

На підставі цих формул розглянемо тепер потенціальний бар'єр довільної форми  $U(x)$ , який розіб'ємо на сукупність прямокутних потенціальних бар'єрів (див. рис. 24).

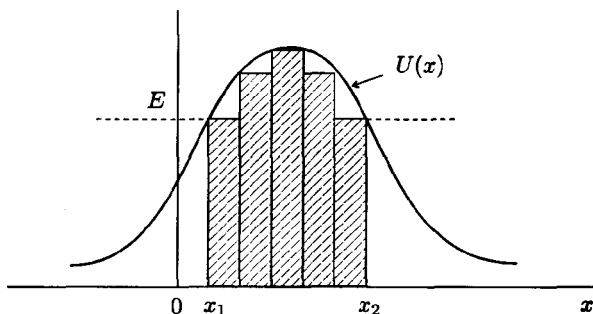


Рис. 24. Розбиття бар'єра на елементарні прямокутні бар'єри.

Зліва від точки повороту  $x_1$  і справа від точки повороту  $x_2$  коефіцієнт прозорості близький до одиниці, оскільки енергія налітаючої частинки є більшою за потенціальну енергію. Це дає змогу зробити оцінку коефіцієнта прозорості, якщо прийняти,

що коефіцієнт прозорості крізь  $i$ -тий прямокутний бар'єр шириною  $\Delta x_i$

$$\bar{D}_i \simeq \exp \left( -\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(U(x_i) - E)} \Delta x_i \right).$$

Повний коефіцієнт прозорості  $D$  дорівнює добуткові парціальних коефіцієнтів прозорості

$$D = \prod_i D_i = D_0 \exp \left( -\frac{2}{\hbar} \sum_i \sqrt{2m(U(x_i) - E)} \Delta x_i \right).$$

У границі безмежно вузьких парціальних прямокутних бар'єрів ( $\Delta x_i \rightarrow 0$ ) сума Дарбу в показнику експоненти переходить в інтеграл і в результаті

$$D = D_0 \exp \left( -\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(U(x) - E)} dx \right),$$

де точки повороту  $x_1, x_2$  визначаємо з рівнянь

$$U(x_1) = E, \quad U(x_2) = E.$$

Передекспонентний множник  $D_0$  має слабку залежність від енергії  $E$ , і в наведеній оцінці коефіцієнта прозорості його можна вважати величиною сталою. Задачі, що розглядаються на основі такого підходу:  $\alpha$ -розпад, холодна емісія електронів з металу під дією зовнішнього електричного поля, явище перезарядження йонів у плазмі, хімічні реакції, дисоціація молекул і т.д.

### § 23. Холодна емісія електронів з металу

Явище виривання електронів з металу сильним електричним полем називають холодною емісією на відміну від термоелектронної емісії, коли залежність сили струму від різниці потенціалів між анодом і катодом у вакуумному діоді визначається "законом  $3/2$ ".

Розглянемо просту модель вільних електронів, коли потенціальна енергія електрона в металі є постійною й меншою за її значення поза металом на величину роботи виходу  $U_0$ . Електрон у металі має перед собою потенціальний бар'єр висотою  $U_0$ ,

але безмежної ширини, і тому коефіцієнт прозорості  $D = 0$ . Іншу ситуацію маємо, коли прикладаємо постійне електричне поле напруженості  $\mathcal{E}$  в напрямку до поверхні металу. До потенціальної енергії додається величина  $\Delta U = q\mathcal{E}x$ , де заряд електрона  $q = -|e|$ ,  $x$  — координата, що відраховується від поверхні металу. Сила  $F = q\mathcal{E}$ , що діє на електрон, за величиною дорівнює  $-dU/dx = -q\mathcal{E} = |e|\mathcal{E}$ , причому вектор  $\mathcal{E}$  має напрямок, протилежний до напрямку осі  $x$ , а повна потенціальна енергія

$$U(x) = U_0 - |e|\mathcal{E}x.$$

У результаті утворюється потенціальний бар'єр, ширина якого є скінченною і тим меншою, чим більша напруженість поля (див. рис. 25).

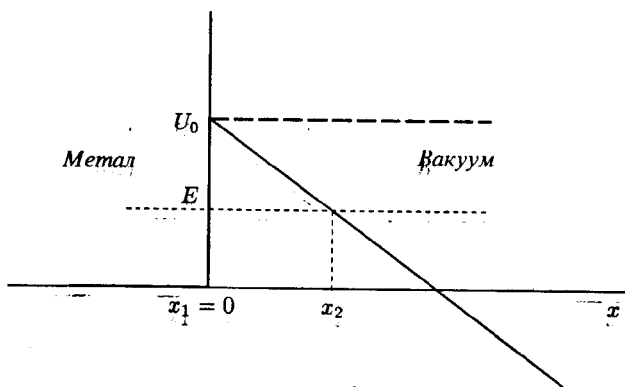


Рис. 25. Потенціальний бар'єр для електрона в Металі: штрихова лінія — без поля, суцільна — з полем.

Отже, коефіцієнт прозорості, що визначає силу струму холодної емісії,

$$D = D_0 \exp \left( -\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{U - E} dx \right),$$

де точки повороту

$$x_1 = 0,$$

$$x_2 = \frac{U_0 - E}{|e|\mathcal{E}}.$$

Інтеграл

$$\begin{aligned}\int_{x_1}^{x_2} \sqrt{U - E} dx &= \int_0^{\frac{U_0 - E}{|e|\mathcal{E}}} (U_0 - |e|\mathcal{E}x - E)^{1/2} dx \\&= -\frac{2}{3|e|\mathcal{E}} (U_0 - |e|\mathcal{E}x - E)^{3/2} \Big|_0^{\frac{U_0 - E}{|e|\mathcal{E}}} \\&= \frac{2}{3|e|\mathcal{E}} (U_0 - E)^{3/2}.\end{aligned}$$

Тепер для коефіцієнта прозорості маємо:

$$D = D_0 \exp \left( -\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} \frac{2}{3|e|\mathcal{E}} (U_0 - E)^{3/2} \right).$$

Якщо ввести постійну величину

$$\mathcal{E}_0 = \frac{4\sqrt{2m}}{3|e|\hbar} (U_0 - E)^{3/2},$$

що залежить лише від фундаментальних констант та сорту металу, то сила струму холодної емісії, яка є пропорційною до величини  $D$ ,

$$j = j_0 e^{-\frac{\mathcal{E}_0}{\mathcal{E}}}.$$

Таку залежність і спостерігаємо на досліді. Строга теорія повинна враховувати як потенціал зображення електрона, що має притягувальний характер, так і розподіл електронів за енергіями відповідно до статистики Фермі-Дірака.



## § 24. Теорія Гамова $\alpha$ -розпаду важких ядер

Прикладом явища проходження частинки крізь потенціальний бар'єр є  $\alpha$ -розпад важких ядер. Добре відомо, що важкі ядра нестабільні щодо  $\alpha$ -розпаду. Причому ймовірність розпаду, як показує дослід, сильно залежить від енергії  $\alpha$ -частинок, що вилітають з ядра.

Теорію цього явища запропонував Г. Гамов у 1928 році<sup>2</sup>. Припускається, що в ядрі вже існує як ціле  $\alpha$ -частинка, потенціальна енергія якої зображена на рис. 26.

Отже, на малих відстанях  $r$  маємо потенціал ядерних сил, який різко спадає на відстанях, більших за розмір ядра  $r_0$ , а на великих відстанях — це кулонівська взаємодія  $\alpha$ -частинки (із зарядом  $2|e|$ ) із залишком ядра, заряд якого  $Z^* = Z - 2$  ( $Z$  — заряд ядра, що розпадається). Для прикладу, на рис. 26а зображено<sup>3</sup> потенціальний бар'єр для розпаду ядра урану  $U_{92} \rightarrow \alpha_2 + Th_{90}$ . Суцільна крива — сума енергій кулонівського відштовхування ( $Z = 92$ ) та притягання в полі потенціалу Юкави, зумовленого обміном  $\pi$ -мезонами масою  $m_\pi$ :

$$U = -\frac{g^2}{r} e^{-r/\Lambda},$$

$$\Lambda = \hbar/m_\pi c, \quad m_\pi c^2 = 140 \text{ Мев},$$

$$g^2/\hbar c = 1.45, \quad 1 \text{ Фм} = 10^{-13} \text{ см.}$$

<sup>2</sup> Автор піонерської роботи з теорії радіоактивного розпаду, Георгій Антонович Гамов народився в 1904 році в Одесі, помер у 1968 році в Боулдері (Колорадо, США). По материнській лінії походив він з української священницької родини Лебединців. Його дід, Митрополит Арсеній Лебединцев, був настоятелем Одеського Собору і правлячим ієрархом православної церкви Новоросії. Георгій Гамов, в особистому житті людина трагічної долі, був ученим, що мав майже надприродні здібності генерувати несподівані самородкові ідеї з простим їх тлумаченням. Він є автором "гарячого первинного вибуху" (hot big bang) — теорії еволюції Всесвіту (1948 р.), з передбаченням існування залишкового реліктового випромінювання, яке експериментально виявили в 1965 році Р. В. Вільсон та А. А. Пензіас. А після відкриття в 1954 році Д. Ватсоном і Ф. Кріком структури молекули ДНК Гамов перший висунув теорію, що ця структура містить у собі генетичний триплетний код з чотирьох символів, через який і відбувається відтворення живого. Багато цікавого читач може дізнатись з його книжки "Моя мировая линия: неформальная автобиография". М.: Наука, 1994.

<sup>3</sup> Автор вдячний проф. В. Лендельові, який люб'язно надав цей рисунок.

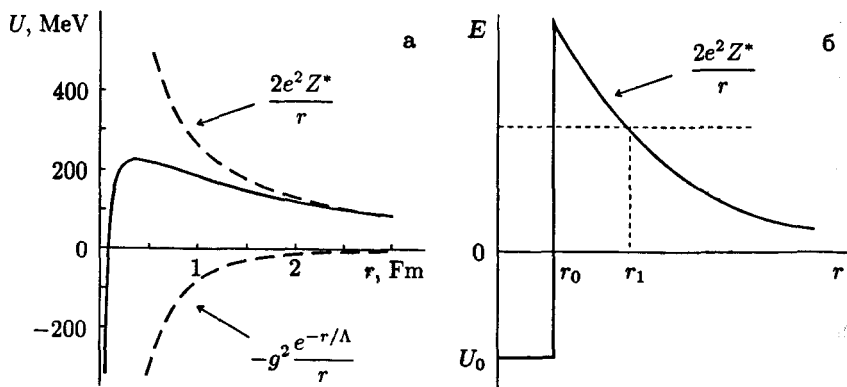


Рис. 26. Потенціальний бар'єр для  $\alpha$ -частинки в теорії розпаду важких ядер: а — для розпаду урану  $U_{92}$ , б — модель.

Для розрахунків розглянемо спрощену модель. При  $r < r_0$  явний вигляд потенціальної енергії в нашій задачі є несуттєвим, будемо вважати її сталою величиною  $U_0$ . Отже, потенціальна енергія (див. рис. 26б)

$$U = \begin{cases} U_0, & r \leq r_0, \\ \frac{2e^2 Z^*}{r}, & r > r_0 \end{cases}$$

і коефіцієнт прозорості такого потенціального бар'єра

$$D = D_0 \exp \left[ -\frac{2}{\hbar} \int_{r_0}^{r_1} \sqrt{2m \left( \frac{2e^2 Z^*}{r} - E \right)} dr \right];$$

де  $E$  — енергія  $\alpha$ -частинки, що покидає ядро, а класичну точку повороту  $r_1$  визначаємо з рівняння

$$\frac{2e^2 Z^*}{r_1} = E.$$

Використання цієї формули для коефіцієнта прозорості бар'єра в тривимірному випадку вимагає пояснення. По-перше, ми розглядаємо лише радіальний рух, для якого рівняння Шрединґера формально зводиться до одновимірного. По-друге, приймаємо, що орбітальний момент кількості руху  $\alpha$ -частинки рівний нулеві.

Уведемо нову змінну інтегрування  $x$  таку, що

$$r = r_1 x^2.$$

Тепер

$$\begin{aligned} \ln \frac{D}{D_0} &= -\frac{4r_1}{\hbar} \sqrt{2mE} \int_{\sqrt{r_0/r_1}}^1 \sqrt{1-x^2} dx \\ &= -\frac{4r_1}{\hbar} \sqrt{2mE} \left\{ \frac{x}{2} \sqrt{1-x^2} + \frac{1}{2} \arcsin x \right\} \Big|_{\sqrt{r_0/r_1}}^1 \\ &= -\frac{4r_1}{\hbar} \sqrt{2mE} \left\{ \frac{\pi}{4} - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{r_0}{r_1} \left( 1 - \frac{r_0}{r_1} \right)} - \frac{1}{2} \arcsin \sqrt{\frac{r_0}{r_1}} \right\}. \end{aligned}$$

Цілком природно, що  $r_1 \gg r_0$ , тому, зберігаючи перші члени розкладу за цією малою величиною, маємо

$$\ln \frac{D}{D_0} = -4r_1 \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \left( \frac{\pi}{4} - \sqrt{\frac{r_0}{r_1}} \right) = -4\pi Z^* \frac{e^2}{\hbar v} + 8\sqrt{Z^* \frac{r_0}{a}},$$

де швидкість  $\alpha$ -частинки, що вилітає з ядра,

$$v = \sqrt{\frac{2E}{m}},$$

а величина

$$a = \frac{\hbar^2}{me^2},$$

нагадаємо, що тут  $m$  — маса  $\alpha$ -частинки. Ще в 1911 році Г. Гайґер та Дж. Неттол встановили емпіричну формулу для постійної  $\lambda$ , що визначає залежність кількості атомів  $N$ , які не розпалися, від часу в законі

$$N = N_0 e^{-\lambda t}.$$

Величина  $\lambda$  пропорційна до коефіцієнта прозорості  $D$ :

$$\lambda = \frac{v_0}{2r_0} D,$$

де швидкість  $\alpha$ -частинки всередині ядра

$$v_0 \simeq \frac{\hbar}{mr_0}.$$

Таким чином, ми отримали, що

$$\ln \lambda = -4\pi Z^* \frac{e^2}{\hbar v} + 8\sqrt{Z^* \frac{r_0}{a}} + \ln \frac{\hbar D_0}{2mr_0^2}.$$

Саме таку залежність величини  $\lambda$  від швидкості  $v$  частинки, що вилітає з ядра, і спостерігали Г. Гайгер та Дж. Неттол.

## ГЛАВА V

### ЗВ'ЯЗОК КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ З КЛАСИЧНОЮ

#### § 25. Перехід від квантових рівнянь руху до класичних

Аналогом класичних рівнянь Гамільтона у квантовій механіці є операторні рівняння, які творять зміст теореми Еренфеста:

$$\hat{\dot{x}} = \frac{\hat{p}}{m},$$

$$\hat{\dot{p}} = -\frac{\partial U}{\partial x}.$$

Розглядаємо для простоти одновимірний рух частинки масою  $m$  у полі з потенціальною енергією  $U = U(x)$ . Установимо, які дії і наближення необхідно зробити для переходу до класичних рівнянь Гамільтона

$$\dot{x} = \frac{p}{m},$$

$$\dot{p} = -\frac{\partial U}{\partial x}$$

або рівняння Ньютона

$$m\ddot{x} = -\frac{\partial U}{\partial x}.$$

Зрозуміло, що у квантових рівняннях потрібно перейти від операторів  $\hat{x}$ ,  $\hat{p}$  до середніх значень  $\langle x \rangle$ ,  $\langle p \rangle$ , визначених на деякій хвильовій функції  $\psi(x, t)$ . Розглянемо хвильову функцію  $\psi(x, t)$ , яка зосереджена в достатньо малій області  $\Delta x$  так, щоб можна було говорити про локалізацію частинки. Тобто  $\psi(x, t)$  є хвильо-

им пакетом. Зокрема, це може бути мінімізуючий хвильовий пакет, який ми досліджували раніше:

$$\psi(x, t) = (2\pi\langle(\Delta x)^2\rangle)^{-1/4} \exp \left[ \frac{i}{\hbar} \langle p \rangle x - \frac{(\Delta x)^2}{4\langle(\Delta x)^2\rangle} \right],$$

$$\Delta x = x - \langle x \rangle.$$

Якби  $\langle x \rangle$  змінювалось за законами класичної механіки, а розміри вильового пакета з часом не змінювались, то рух хвильового пакета  $|\psi(x, t)|^2$  можна було б трактувати як рух матеріальної точки, що підкоряється законам класичної механіки. Однак ні перше, ні друге не відбувається: хвильовий пакет із часом розливається, а рух його центра “ваги” не задовольняє рівняння Ньютона. Розглянемо ці проблеми детальніше.

Спочатку дослідимо на простому прикладі розпливання хвильових пакетів із часом. Нехай заданий хвильовий пакет у початковий момент часу  $t = 0$ :

$$\psi(x, 0) = \frac{1}{(2\pi\langle(\Delta x)^2\rangle_0)^{1/4}} \exp \left[ -x^2/4\langle(\Delta x)^2\rangle_0 \right],$$

$$\langle(\Delta x)^2\rangle_0 = \langle(\Delta x)^2\rangle \Big|_{t=0}.$$

Для спрощення викладок вважаємо, що  $\langle p \rangle = 0$ ,  $\langle x \rangle = 0$ . Припустимо, що з часом форма пакета не змінюється, тобто хвильова функція зберігає характер гауссового розподілу, і тому покладемо

$$\psi(x, t) = e^{-ax^2 - b},$$

де невідомі величини  $a = a(t)$ ,  $b = b(t)$  задовольняють початкові умови:

$$a_0 = a(0) = 1/4\langle(\Delta x)^2\rangle_0,$$

$$b_0 = b(0), \quad e^{-b_0} = 1/(2\pi\langle(\Delta x)^2\rangle_0)^{1/4}.$$

Хвильова функція  $\psi(x, t)$  повинна задовольняти рівняння Шредингера. Розглянемо рівняння для вільної частинки:

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

Представляючи прийнятий вигляд функції  $\psi(x, t)$ , отримуємо

$$-i\hbar\dot{a}x^2 - i\hbar\dot{b} = -\frac{\hbar^2}{2m} [(2ax)^2 - 2a].$$

Прирівнюючи зліва і справа коефіцієнти при однакових степенях  $x$ , маємо:

$$\begin{cases} \dot{a} = \frac{2\hbar}{mi}a^2, \\ \dot{b} = \frac{i\hbar}{m}a, \end{cases}$$

причому при  $t = 0$   $a = a_0$ ,  $b = b_0$ . Інтегруємо перше рівняння:

$$-\frac{1}{a} = \frac{2\hbar}{mi}t + \text{const},$$

$$t = 0, \quad \text{const} = -\frac{1}{a_0}.$$

Отже,

$$a = \frac{a_0}{1 + \frac{2i\hbar}{m}a_0t} = \frac{a_0}{1 + \left(\frac{2\hbar a_0t}{m}\right)^2} \left(1 - \frac{2i\hbar}{m}a_0t\right).$$

Інтегруємо друге рівняння:

$$\begin{aligned} b &= \int \frac{a_0 \frac{i\hbar}{m} dt}{1 + \frac{2i\hbar}{m}a_0t} + \text{const} = \frac{1}{2} \ln \left[ 1 + \frac{2i\hbar}{m}a_0t \right] + b_0 \\ &= \frac{1}{4} \ln \left[ 1 + \left( \frac{2\hbar}{m}a_0t \right)^2 \right] + \frac{i}{2}\varphi + b_0, \end{aligned}$$

$$\text{tg}\varphi = \frac{2\hbar}{m}a_0t.$$

Тепер для хвильової функції отримаємо:

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\{2\pi\langle(\Delta x)^2\rangle_0\}^{1/4}} \times \exp \left\{ -\frac{1}{4} \ln \left[ 1 + \left( \frac{2\hbar}{m} a_0 t \right)^2 \right] - \frac{a_0 x^2}{1 + \left( \frac{2\hbar a_0}{m} t \right)^2} + i\alpha \right\},$$

де

$$\alpha = \frac{a_0^2 \frac{2\hbar}{m} t x^2}{1 + \left( \frac{2\hbar a_0}{m} t \right)^2} - \varphi/2$$

— фаза, яку можна не враховувати, оскільки хвильову функцію визначаємо з точністю до довільної фази. Отже, остаточно хвильову функцію можна зобразити у вигляді хвильового пакета

$$\psi(x, t) = \frac{1}{(2\pi\langle(\Delta x)^2\rangle)^{1/4}} \exp [-x^2/4\langle(\Delta x)^2\rangle],$$

розміри якого визначаються середньоквадратичним відхиленням

$$\langle(\Delta x)^2\rangle = \langle(\Delta x)^2\rangle_0 + \frac{\hbar^2 t^2}{4m^2\langle(\Delta x)^2\rangle_0}.$$

Як видно з цього виразу, хвильовий пакет розпливається з часом. Для того, щоб це розпливання було малим, необхідно, щоб  $\langle(\Delta x)^2\rangle_0$  було достатньо великим, а це означає, що початкові розміри пакета також повинні бути значними. Ураховуючи, крім того, що в законі розпливання пакета маса тіла є в знаменнику, бачимо, що для тіл макроскопічних розмірів розпливання є надзвичайно малим. Для мікрочастинок це розпливання є, навпаки, дуже великим. Наприклад, якщо початкові лінійні розміри пакета  $\sqrt{\langle(\Delta x)^2\rangle_0} \sim 1 \text{ \AA}$ , то для електрона через одну секунду,  $t = 1 \text{ сек}$ , величина  $\sqrt{\langle(\Delta x)^2\rangle} \sim 10^3 \text{ км (!)}$ .

Після цих вступних зауважень переходимо до встановлення зв'язку між квантовими рівняннями руху й класичними. Для цього усереднимо квантові рівняння руху частинки за станом, який описується хвильовим пакетом:

$$\frac{d}{dt}\langle x \rangle = \frac{\langle p \rangle}{m},$$



$$\frac{d}{dt}\langle p \rangle = -\left\langle \frac{\partial U(x)}{\partial x} \right\rangle.$$

Якщо би в правій частині другого рівняння, замість величини  $\langle \partial U(x)/\partial x \rangle$ , стояла величина  $\partial U(\langle x \rangle)/\partial \langle x \rangle$ , то ми мали б звичайні класичні рівняння руху. Однак рівності між цими величинами немає. Щоб з'ясувати умови, при яких така рівність виконується, розкладемо функцію  $U(x)$  у ряд біля точки  $\langle x \rangle$ ,

$$U(x) = U(\langle x \rangle) + U'(\langle x \rangle)\Delta x + \frac{1}{2!}U''(\langle x \rangle)(\Delta x)^2 + \frac{1}{3!}U'''(\langle x \rangle)(\Delta x)^3 + \dots,$$

де  $\Delta x = x - \langle x \rangle$ , а штрихи означають похідні за  $\langle x \rangle$ . Підставимо цей вираз у друге усереднене квантове рівняння руху і з урахуванням того, що  $\langle \Delta x \rangle = 0$ , знаходимо

$$\frac{d\langle p \rangle}{dt} = -U'(\langle x \rangle) - \frac{U''(\langle x \rangle)}{2}\langle (\Delta x)^2 \rangle + \dots$$

Якщо залишити в правій частині рівняння лише перший доданок, то ми отримаємо класичне рівняння Ньютона. Отже, решта доданків — це квантові поправки, які є малими за умови, що

$$\frac{1}{2} \left| U'''(\langle x \rangle) \right| \langle (\Delta x)^2 \rangle \ll \left| U'(\langle x \rangle) \right|.$$

Ця умова переходу від квантових рівнянь руху до класичних, або, як її ще називають — умова квазікласичності, виконуватиметься, якщо поле  $U = U(x)$  плавно змінюється з координатою  $x$ , а величина  $\langle (\Delta x)^2 \rangle$  є достатньо малою. Якщо перша умова може бути виконана вибором функції  $U(x)$ , то друга, узагалі кажучи, через деякий час  $t$  буде порушена внаслідок розпливання пакета. Запобігти цьому розпливанню можна лише великими значеннями імпульсу частинки. Дійсно, зі співвідношення невизначеностей Гайзенберга  $\langle (\Delta x)^2 \rangle \langle (\Delta p)^2 \rangle \geq \hbar^2/4$  випливає, що для виконання другої умови необхідні великі значення  $\langle (\Delta p)^2 \rangle$ , а отже, і самого імпульсу  $p$ . Зрозуміло, що при  $p = \sqrt{2m(E - U(x))} = 0$ , тобто в класичних точках повороту, умова квазікласичності “не працює”.

## § 26. Хвильова функція у квазікласичному наближенні. Метод Вентцеля–Крамерса–Бріллюена

Поставимо тепер питання: як виглядає хвильова функція частинки при переході до класичного опису її властивостей? Для цього потрібно знайти наближений розв'язок рівняння Шредингера при  $\hbar \rightarrow 0$ . Використаємо метод, який одночасно розвинули в 1926 році Г. Вентцель, Г. А. Крамерс та Л. Бріллюен і який відомий тепер як метод ВКБ. Хоча слід зазначити, що математичні прийоми цього методу ще в 1912 році наводив лорд Дж. Релей для розв'язку задач поширення хвиль, а перші спроби застосувати їх до задач квантової фізики належать Г. Джеффрісові (1923 р.).

Нехай частинка масою  $m$  рухається в одновимірному просторі в полі з потенціальною енергією  $U = U(x)$ . Уважаємо, що потенціальна енергія не залежить від часу і нас цікавить розв'язок стаціонарного рівняння Шредингера для хвильової функції  $\psi(x)$ , яку ми зобразимо у вигляді

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

Підстановка цього виразу в рівняння Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + U\psi(x) = E\psi(x)$$

дає таке рівняння для невідомої функції  $\sigma = \sigma(x)$ :

$$\frac{\sigma'^2}{2m} + \frac{\hbar}{2mi}\sigma'' = E - U.$$

Тут штрихами ми позначили похідні за координатою:

$$\frac{d\sigma(x)}{dx} = \sigma', \quad \frac{d^2\sigma(x)}{dx^2} = \sigma''.$$

Якщо в цьому рівнянні формально покласти  $\hbar = 0$ , то приходимо до рівняння Гамільтона–Якобі в класичній механіці для функції дії  $\sigma$ , причому  $\sigma' = p$  — це імпульс частинки. Цим ми встановлюємо зв'язок між квантовим описом фізичної системи мовою амплітуди ймовірності та її класичном описом мовою функції дії. Зауважимо, що величина  $\sigma = \sigma(x)$  є так званою вкороченою дією.

Повна дія  $S = S(x, t)$  залежить як від координати  $x$ , так і від часу  $t$ . У випадку, коли енергія зберігається, тобто для стаціонарних станів, повна дія  $S(x, t) = -Et + \sigma(x)$ .

Перейдемо до наближеного розв'язку рівняння для  $\sigma$ . Припустимо, що величина  $\sigma$  є аналітичною функцією сталої Планка  $\hbar$ , і розкладемо її в ряд за цим "малим параметром":

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

Тут  $\sigma_0$  — це класична дія, а  $\sigma_1, \sigma_2, \dots$  — квантові поправки. Саме ці квантові поправки і цікавлять нас. Рівняння для них отримуємо з рівнянь для  $\sigma$  шляхом прирівнювання в ньому коефіцієнтів зліва і справа при однакових степенях незалежної "змінної"  $\hbar/i^1$ . Маємо таку систему рівнянь:

$$\begin{cases} \frac{\sigma_0'^2}{2m} = E - U, \\ \frac{2\sigma_0'\sigma_1'}{2m} + \frac{1}{2m}\sigma_0'' = 0, \\ \dots \dots \dots \end{cases}$$

З першого рівняння

$$\sigma_0' = \pm \sqrt{2m[E - U(x)]}.$$

Уведемо класичний імпульс частинки

$$p = p(x) = \sqrt{2m[E - U(x)]}.$$

Дослідимо її рух у класично доступній області, коли  $p$  є дійсною величиною. Тоді

$$\sigma_0' = \pm p,$$

а

$$\sigma_0 = \pm \int p dx + \text{const.}$$

---

<sup>1</sup>Див. відступ наприкінці цього параграфа.

Тепер з другого рівняння маємо

$$2p\sigma'_1 + p' = 0$$

або

$$\sigma'_1 = -\frac{p'}{2p}.$$

Інтегруємо:

$$\sigma_1 = -\frac{1}{2} \ln p + \text{const.}$$

Ми обмежимося урахуванням лише першої квантової поправки:

$$\psi(x) \simeq e^{\frac{i}{\hbar}[\sigma_0 + \frac{\hbar}{i}\sigma_1]} = \text{const } e^{\pm \frac{i}{\hbar} \int p dx - \frac{1}{2} \ln p} = \frac{\text{const}}{\sqrt{p}} e^{\pm \frac{i}{\hbar} \int p dx}.$$

Загальний розв'язок беремо у вигляді лінійної комбінації цих двох можливих розв'язків:

$$\psi(x) = \frac{C_1}{\sqrt{p}} e^{+\frac{i}{\hbar} \int p dx} + \frac{C_2}{\sqrt{p}} e^{-\frac{i}{\hbar} \int p dx},$$

де  $C_1, C_2$  — сталі нормування. Як бачимо, імовірність перебування частинки в околі точки  $x$

$$|\psi(x)|^2 \sim \frac{1}{p}.$$

Це пояснюється просто: час перебування частинки в околі  $dx$  точки  $x$  обернено пропорційний до її імпульсу.

Якщо  $E < U(x)$ , тобто розглядається класично недоступна область, то величина

$$p = i|p| = i\sqrt{2m[U(x) - E]}$$

є чисто уявною і хвильова функція

$$\psi(x) = \frac{C'_1}{\sqrt{|p|}} e^{-\frac{1}{\hbar} \int |p| dx} + \frac{C'_2}{\sqrt{|p|}} e^{\frac{1}{\hbar} \int |p| dx}.$$

Повернемося до початкового рівняння для функції  $\sigma$  і дослідимо умову застосовності знайдених нами розв'язків. Для того, щоб квантові поправки були малими, очевидно, необхідно, щоб

$$\left| \frac{\hbar \sigma''}{\sigma'^2} \right| \ll 1$$

або

$$\left| \frac{d}{dx} \frac{\hbar}{\sigma'} \right| \ll 1.$$

Оскільки  $\sigma' \sim p$ , то маємо

$$\left| \frac{d}{dx} \frac{\hbar}{p} \right| \ll 1.$$

Нагадаємо зв'язок між імпульсом частинки та довжиною хвилі де Бройля  $\lambda$ ,

$$\frac{2\pi\hbar}{\lambda} = p,$$

і отримуємо

$$\left| \frac{1}{2\pi} \frac{d\lambda}{dx} \right| \ll 1.$$

Умова застосовності квазікласичного опису полягає у слабкій залежності  $\lambda$  від координати  $x$ .

Можна навести ще один вираз для умови квазікласичності через класичну силу  $F = -\partial U/\partial x$ . Отже,

$$\left| \frac{d}{dx} \frac{\hbar}{p} \right| \ll 1$$

або

$$\left| \frac{\hbar}{p^2} \frac{dp}{dx} \right| \ll 1,$$

далі

$$\left| \frac{\hbar}{p^2} \sqrt{2m} \frac{1}{2\sqrt{E-U}} \frac{dU}{dx} \right| \ll 1,$$

таким чином,

$$\frac{m\hbar}{p^3} |F| \ll 1,$$

$$p^3 \gg m\hbar |F|.$$

Тобто імпульс частинки не повинен бути малим. Зокрема, при  $p = 0$ , коли  $E - U(x) = 0$ , тобто у класичних точках повороту, квазікласичне наближення не застосовне — ми повинні точно розв'язувати рівняння Шредингера.

**Приклад. Хвильова функція в околі класичної точки повороту.** Для частинки, що рухається в одновимірному просторі в полі з потенціальною енергією  $U = U(x)$  в околі класичної точки повороту  $x = x_0$ , оператор Гамільтона

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(x_0) + U'(x_0)(x - x_0).$$

Ми обмежуємось тут лінійними членами розкладу функції  $U(x)$  біля точки  $x_0$ , у якій за означенням  $U(x_0) = E$ , де  $E$  — повна енергія частинки. Запишемо рівняння Шредингера для хвильової функції в імпульсному зображенні  $C(p)$ , коли  $\hat{p} = p$ , а  $\hat{x} = i\hbar d/dp$ :

$$\left( \frac{p^2}{2m} + U'(x_0)i\hbar \frac{d}{dp} \right) C(p) = U'(x_0)x_0 C(p).$$

Переписавши це рівняння у вигляді

$$\frac{dC(p)}{dp} = i \left( \frac{p^2}{2m\hbar U'(x_0)} - \frac{x_0}{\hbar} \right) C(p),$$

бачимо, що воно легко інтегрується:

$$C(p) = C \exp \left\{ i \frac{p^3}{6m\hbar U'(x_0)} - \frac{i}{\hbar} p x_0 \right\},$$

$C$  — стала нормування. У координатному зображенні хвильова функція

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} C(p) dp.$$

Урахуємо, що внесок непарної функції, якою є синус, в інтеграл із симетричними межами дорівнює нулеві, і знаходимо

$$\psi(x) = \frac{2C}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_0^{\infty} \cos \left[ \frac{p^3}{6m\hbar U'(x_0)} + \frac{p}{\hbar}(x - x_0) \right] dp.$$

Заміна змінної інтегрування

$$p = q \left[ 6m\hbar U'(x_0) \right]^{1/3}$$

остаточно дає

$$\psi(x) = A \int_0^{\infty} \cos(q^3 + qz) dq,$$

де  $A$  — стала нормування, а величина

$$z = \left( \frac{6mU'(x_0)}{\hbar^2} \right)^{1/3} (x - x_0).$$

Це так званий інтеграл, або функція Ейрі. З уваги на те, що ця функція виникла в теорії райдуги, де вона дає кутовий розподіл інтенсивності певного кольору, її називають також функцією, або інтегралом, райдуги. На відміну від теорії Рене Декарта (1596–1650), яку він створив ще в 1638 році, у теорії англійського астронома Є. Б. Ейрі (1801–1892) загасання інтенсивності певного кольору (пропорційної до  $|\psi|^2$ ) є осцилюючою функцією кута спостереження. Зауважимо, що теорією райдуги займалися також Дж. Є. Стокс (1819–1903) та А. Ф. Мебіус (1790–1868). Цікаво також знати, що добре розвинуті сучасні методи квазікласичного наближення знайшли застосування у квантовій теорії розсіяння та в теорії райдуги, де вони дають надзвичайно цікаву тонку структуру спектра кольорів.

### Відступ.

Оскільки фундаментальна константа  $\hbar$  має певне значення, виникає питання про справедливість знайдених рівнянь для поправок до класичної функції дії. Адже для їх встановлення ми

вважаємо, що  $\hbar$  є незалежною величиною, яка може набувати будь-які дійсні додатні значення. А це у свою чергу означає, що ми припускаємо існування неперервного ряду Світів, в яких реалізується одне зі значень  $\hbar$ . У нашій “Бульбашці”  $\hbar = 1.05457266 \cdot 10^{-27}$  г·см<sup>2</sup>/сек. Чому саме таке значення вибрала Аспірантка, що запускала експериментальну установку, на якій синтезувався наш Світ, відповісти важко. Можна лише дивуватись, наскільки тонко та прецизійно вона підбрала фундаментальні фізичні константи, які і дозволили реалізувати наше існування. Як один з прикладів, проаналізуємо “налаштування” спектра мас елементарних частинок.

Розглянемо атом водню. Електрон, що рухається навколо ядра, тобто протона, має ненульову ймовірність побувати в ядрі, коли момент кількості руху електрона дорівнює нулеві (його хвильова функція  $s$ -стану при  $r = 0$  відмінна від нуля). Таким чином, можлива реакція  $p + e^- \rightarrow n + \nu$ , що призвело би до нестабільності атома водню, тобто його відсутності у Всесвіті, а отже, відсутності ядерного палива в зірках і, як наслідок, відсутності Нас з Вами — спостерігачів. Однак така реакція заборонена з енергетичних міркувань. Процес не йде тому, що  $m_p + m_e < m_n$  (позначення очевидні, крім того, множник  $c^2$  біля маси для простоти запису опускаємо і беремо граничний випадок, коли нейтрино виносить нульову енергію). Отже,

$$m_e < \Delta m, \quad \Delta m = m_n - m_p, \quad \Delta m = 1.3 \text{ MeV}.$$

Звідси випливає, що для нашого з вами існування необхідно, щоб електрон був легшим, ніж 1.3 MeV. І він дійсно є найлегшим з усіх частинок, що мають ненульову масу спокою. Щодо маси нейтрино, то цієї проблеми ми торкались у виносі до §6.

Цікаво, що різниця мас нейтрона і протона  $\Delta m$  є меншою, ніж різниця мас частинок інших мультиплетів. У чому річ? Давайте проаналізуємо питання стабільності важкого водню — дейтерію. Виявляється, що його стабільність зумовлена тим, що нейтрону не вигідно розпадатись. Справді, розпад  $n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}$  тут є неможливим, оскільки цього не дозволяє енергетичний баланс:

$$m_n + m_p + E < 2m_p + m_e,$$

де  $E = -2.2 \text{ MeV}$  — енергія основного стану дейтерію. Отже,

$$\Delta m < -E + m_e,$$



$$\Delta m < 2.2 \text{ MeV} + m_e,$$

тобто  $\Delta m < 2.7 \text{ MeV}$ , що і реалізується в нашому Всесвіті. Якщо б  $\Delta m$  не задовольняло цю нерівність, то шлях утворення важких елементів через дейтерій був би перекритим, а наслідки очевидні — відсутність спостерігачів. Отже, Природа дуже тонко налаштувала відповідні константи, зокрема маси частинок:

$$m_e < \Delta m < 2.2 \text{ MeV} + m_e.$$

Достатньо порушити ці нерівності на долю відсотка  $\Delta m/m_p$ , як Всесвіт у такому вигляді, як ми спостерігаємо, зникає разом з нами.

Застережень щодо існування інших Всесвітів, де є інші закони Природи, інші фундаментальні константи, немає. Однак спостерігачів таких, як ми з вами, там також немає. У цьому і полягає антропний принцип. Утворення біологічних систем потребує макроскопічного числа  $N$  складових, таких, як елементарні частинки, атоми, молекули, для забезпечення  $N!$  комбінацій їх “розташування”. Це своєю чергою є необхідним для створення достатньої кількості інформації  $\sim \ln N! \simeq N \ln(N/e)$ , щоб могли існувати такі функціонально складні системи, як живі організми.

## § 27. Правило квантування Бора–Зоммерфельда

Перейдемо тепер до встановлення зв'язку між точними умовами квантування, зокрема енергії, через рівняння Шредингера з умовами квантування “старої квантової механіки”, відомими як умови квантування Бора–Зоммерфельда.

Розглянемо одновимірний рух частинки з енергією  $E$  в класично доступній області, обмеженій двома точками повороту,  $x_1 \leq x \leq x_2$  (див. рис. 27). Дослідимо спочатку рух частинки біля правої точки повороту  $x = x_2$ . Праворуч від неї  $x > x_2$ ,  $U(x) > E$ , і хвильова функція

$$\psi(x) = \frac{C}{2\sqrt{|p|}} e^{-\frac{1}{\hbar} \int_{x_2}^x |p| dx}$$

спадає зі зростанням  $x$ .

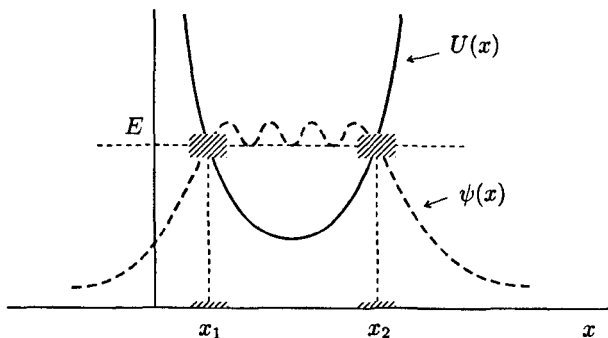


Рис. 27. Фінітний рух частинки. Заштриховані околиці точок повороту — область незастосовності квазікласичного наближення.

Ліворуч від точки повороту  $x < x_2$  у класично доступній області маємо осцилюючі розв'язки:

$$\psi(x) = \frac{C_1}{\sqrt{p}} e^{\frac{i}{\hbar} \int_{x_2}^x p dx} + \frac{C_2}{\sqrt{p}} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{x_2}^x p dx}.$$

Виписані хвильові функції — це розв'язок одного й того ж рівняння Шрединґера для  $x > x_2$  та  $x < x_2$ . Тому між сталими  $C_1$ ,  $C_2$  та  $C$  існує зв'язок. Для його встановлення необхідно перейти у хвильовій функції від значень  $x$ , більших за  $x_2$ , до значень, менших за  $x_2$ . Однак здійснити це неможливо тому, що довелося би перейти через точку повороту  $x_2$ , де квазікласичне наближення не працює. Тому біля точки повороту потрібно знайти точний розв'язок рівняння Шрединґера (див. приклад до попереднього параграфа). Ми тут цього робити не будемо, а скористаємось таким трюком. Формально вважатимемо, що наша хвильова функція  $\psi(x)$  є функцією комплексної змінної  $x$ . Перехід через точку повороту справа наліво здійснимо не вздовж дійсної осі, а по контуру в комплексній площині так, щоб зберегти умову квазікласичності.

Візьмемо будь-яке значення  $x$  на дійсній осі справа від точки повороту  $x_2$  і здійснимо навколо неї додатний обхід за контуром у верхній півплощині, який є півколом достатньо великого радіуса і зображений суцільною лінією на рис. 28.

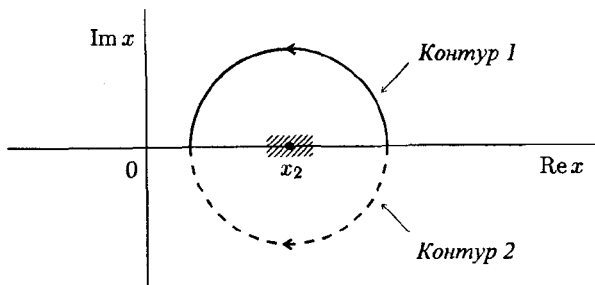


Рис. 28. Контури обходу точки повороту  $x_2$  на комплексній площині.

При цьому ми потрапляємо в точку  $x$  на дійсній осі зліва від точки повороту  $x_2$ . При такому обході різниця  $(x - x_2)$  отримує додаткову фазу величиною  $\pi$ :  $x - x_2 \rightarrow |x - x_2|e^{i\pi}$ . З урахуванням розкладу потенціальної енергії в околі  $x_2$

$$U(x) = U(x_2) + U'(x_2)(x - x_2) + \dots,$$

$$U(x_2) = E,$$

зауважуємо, що для величини

$$|p| = \sqrt{2m[U(x) - E]} \simeq \sqrt{2mU'(x_2)(x - x_2)}$$

при такому обході, відповідно, “набігає” фаза  $\pi/2$ :

$$|p| \rightarrow e^{\frac{i\pi}{2}} |p| = i \sqrt{2m[E - U(x)]} = ip.$$

Хвильова функція справа від точки  $x_2$  переходить при цьому у другий доданок хвильової функції, заданої для  $x_1 < x < x_2$ ,

$$\begin{aligned}\psi(x) &= \frac{C e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{x_2}^x \sqrt{2m(U(x)-E)} dx}}{2[2m(U(x)-E)]^{1/4}} \\ &\rightarrow \frac{C e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{x_2}^x \sqrt{2m(E-U(x))} dx}}{2[2m(E-U(x))e^{i\pi}]^{1/4}} \\ &= \frac{C}{2\sqrt{p}} e^{-\frac{i\pi}{4}} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{x_2}^x p dx},\end{aligned}$$

і тому повинна виконуватись рівність

$$\frac{C}{2} e^{-\frac{i\pi}{4}} = C_2.$$

Саме цей другий доданок є головним при обході за контуром у верхній півплощині. Перший доданок  $C_1 e^{\frac{i}{\hbar} \int_{x_2}^x p dx} / \sqrt{p}$  є загасаючим при заглибленні у верхню півплощину тому, що показник експоненти має велику від'ємну дійсну частину. Тому його не беремо до уваги. Отже, ми знайшли зв'язок між сталими  $C_2$  та  $C$ .

Для встановлення зв'язку між  $C_1$  і  $C$  повторимо попередню процедуру, здійснюючи за годинниковою стрілкою від'ємний обхід за контуром у нижній півплощині. На рис. 28 — це штрихований контур. Ми отримаємо тепер, що функція  $\psi(x)$  справа від  $x_2$  переходить у перший доданок осцилюючого розв'язку для  $x < x_2$  з коефіцієнтом

$$C_1 = \frac{C}{2} e^{\frac{i\pi}{4}}.$$

Таким чином, ми можемо записати хвильову функцію зліва від  $x_2$  у такому вигляді:

$$\psi(x) = \frac{C}{2\sqrt{p}} e^{\frac{i\pi}{4} + \frac{i}{\hbar} \int_{x_2}^x p dx} + \frac{C}{2\sqrt{p}} e^{-\frac{i\pi}{4} - \frac{i}{\hbar} \int_{x_2}^x p dx}.$$

Отже, остаточно

$$\psi(x) = \frac{C}{\sqrt{p}} \cos \left( \frac{1}{\hbar} \int_{x_2}^x p \, dx + \frac{\pi}{4} \right),$$

$$x < x_2.$$

Підкреслимо, що ми не зшиваємо хвильові функції в точці  $x_2$ , задані зліва і справа від неї, оскільки обидві функції в точці повороту позбавлені змісту (маємо нуль у знаменнику). Мова йде про взаємну відповідність одної до другої зліва і справа від  $x_2$ .

Усі ці міркування можна застосувати і біля точки повороту  $x_1$ . Отже, зліва від точки  $x_1$  маємо загасаючу з віддаленням від неї хвильову функцію

$$\psi(x) = \frac{C'}{2\sqrt{|p|}} e^{-\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_1} |p| \, dx},$$

$$x < x_1,$$

а в області  $x > x_1$  — осцилюючий розв'язок:

$$\psi(x) = \frac{C'_1}{\sqrt{p}} e^{\frac{i}{\hbar} \int_x^{x_1} p \, dx} + \frac{C'_2}{\sqrt{p}} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_x^{x_1} p \, dx}.$$

Застосовуючи попередні викладки з відповідними перепозначеннями, знаходимо, що ця функція записується у вигляді

$$\psi(x) = \frac{C'}{\sqrt{p}} \cos \left( \frac{1}{\hbar} \int_x^{x_1} p \, dx + \frac{\pi}{4} \right).$$

Виникла ситуація, коли для  $x_1 < x < x_2$  маємо дві хвильові функції, знайдені як функції  $x$  зліва від  $x_2$  та справа від  $x_1$ . Але вони описують той самий стан у класично доступній області. Тому з умови однозначності хвильової функції приходимо до висновку, що ці дві функції мають дорівнювати одна одній, а тому повинна виконуватись умова

$$C' \cos \left( \frac{1}{\hbar} \int_x^{x_1} p \, dx + \frac{\pi}{4} \right) = C \cos \left( \frac{1}{\hbar} \int_{x_2}^x p \, dx + \frac{\pi}{4} \right).$$

Міняючи місцями межі інтегрування, перепишемо цю умову так:

$$C' \cos \left( \frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p dx - \frac{\pi}{4} \right) = C \cos \left( \frac{1}{\hbar} \int_x^{x_2} p dx - \frac{\pi}{4} \right).$$

Ця рівність виконується для довільних значень  $x$  між точками  $x_1$  та  $x_2$ , а тому сума аргументів косинусів повинна бути кратною до  $\pi$ :

$$\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p dx - \frac{\pi}{4} + \frac{1}{\hbar} \int_x^{x_2} p dx - \frac{\pi}{4} = n\pi,$$

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

причому  $C' = (-)^n C$ . Звідси отримуємо, що

$$\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} p dx - \frac{\pi}{2} = n\pi$$

або

$$\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} p dx = 2\pi(n + 1/2).$$

Цей інтеграл з двійкою є нічим іншим, як інтегралом за повним періодом класичного руху частинки:

$$\oint p dx = 2\pi\hbar(n + 1/2),$$

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

Це і є умова квантування Бора-Зоммерфельда із старої квантової механіки. У класичній механіці цей інтеграл відомий як адіабатичний інваріант, тобто величина, яка при повільній (адіабатичній) зміні параметрів функції Гамільтона залишається сталою. У межах старої квантової механіки П. Еренфест надавав великого значення зв'язку адіабатичних інваріантів з квантуванням. Інтегралові  $\oint p dx$  можна надати простий геометричний зміст — це є площа, обмежена фазовою траєкторією частинки в координатах  $(x, p)$ . Для періодичного руху, який тут розглядаємо,

фазова траєкторія є замкнутою. При цьому умова квантування Бора-Зоммерфельда зводиться до умови, що площа фазового простору, віднесена до елементарного кванта дії  $h = 2\pi\hbar$ , є цілим числом з точністю до  $1/2$  (див. рис. 29):

$$\frac{\oint p dx}{2\pi\hbar} = n + 1/2.$$

Число  $1/2$  виникає внаслідок виконання граничних умов у рівнянні Шредингера. Квазікласична умова квантування застосовна лише при великих значеннях  $n$ .

Знайдене правило квантування узагальнюється на систему з багатьма ступенями вільності, коли можливе розділення змінних. Для кожного ступеня вільності має силу виписана умова квантування, якщо під координатою та імпульсом розуміти узагальнену координату  $q$  та відповідний їй імпульс  $p$ :

$$\frac{\oint p dq}{2\pi\hbar} = n + \nu,$$

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

причому величина  $\nu < 1$  залежить від граничних умов задачі.

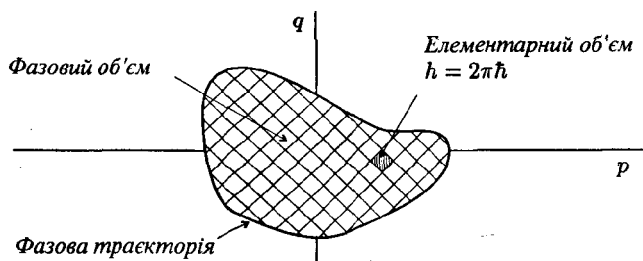


Рис. 29. Правило квантування Бора-Зоммерфельда: на площі, яка обмежена фазовою траєкторією, уміщається ціле число квантів дії  $h$ .

**Приклад 1. Гармонічний осцилятор.** Запишемо класичний вираз для енергії гармонічного осцилятора:

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}x^2.$$

Його можна переписати так:

$$\frac{p^2}{(\sqrt{2mE})^2} + \frac{x^2}{\left(\sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}\right)^2} = 1.$$

Цей вираз є не що інше, як рівняння еліпса в координатах  $(x, p)$ . Площу, обмежену цією фазовою траєкторією, визначаємо розмірами півосей еліпса  $a = \sqrt{2mE}$ ,  $b = \sqrt{2E/m\omega^2}$ :

$$\oint p dx = \pi ab = \pi\sqrt{2mE}\sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} = \frac{2\pi E}{\omega}.$$

З умов квантування Бора-Зоммерфельда маємо

$$\frac{2\pi E/\omega}{2\pi\hbar} = n + \frac{1}{2},$$

звідки й отримуємо добре відомі рівні енергії гармонічного осцилятора

$$E = \hbar\omega(n + 1/2).$$

**Приклад 2. Ангармонічний осцилятор “ $x^4$ ”.** Енергія такої системи

$$E = \frac{p^2}{2m} + \alpha x^4,$$

імпульс

$$p = \sqrt{2m(E - \alpha x^4)}.$$

Умова квантування:

$$2 \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(E - \alpha x^4)} dx = 2\pi\hbar(n + 1/2),$$



де  $n = 0, 1, 2, \dots$ , а точки повороту  $x_1 = -(E/\alpha)^{1/4}$ ,  $x_2 = (E/\alpha)^{1/4}$ . Зробимо заміну змінної  $x = y(E/\alpha)^{1/4}$ . Тепер умова квантування набуває вигляду:

$$(4m^2 E^3 / \alpha)^{1/4} I = 2\pi\hbar(n + 1/2),$$

де інтеграл

$$I = 2 \int_{-1}^1 \sqrt{1-y^4} dy = 4 \int_0^1 \sqrt{1-y^4} dy$$

заміною  $y = t^{1/4}$  зводимо до В-інтеграла Ейлера

$$I = \int_0^1 t^{-3/4} (1-t)^{1/2} dt = \frac{\Gamma(1/4)\Gamma(3/2)}{\Gamma(7/4)},$$

$\Gamma(z)$  — гамма-функція. Остаточно маємо

$$E = \frac{1}{2} \left( \frac{2\alpha\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3} \left[ \frac{3\sqrt{\pi}\Gamma(3/4)}{\Gamma(1/4)} (n + 1/2) \right]^{4/3}.$$

Згідно з принципом відповідності цей вираз є точним у границі великих значень квантового числа  $n$ . При  $n = 0$  отримуємо енергію основного стану

$$E = \frac{3}{8} \left( \frac{2\alpha\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3} \sqrt[3]{12} \left[ \frac{\sqrt{\pi}\Gamma(3/4)}{\Gamma(1/4)} \right]^{4/3} = \frac{3}{8} \left( \frac{2\alpha\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3} \times 1.156194.$$

Цікаво порівняти цей вираз з оцінкою знизу для  $E$ , яку ми знайшли в прикладі 2 до §6.

**Приклад 3. Атом водню.** Рух електрона в атомі з потенціальною енергією  $U = -e^2/r$ , унаслідок закону збереження моменту імпульса  $\mathbf{L}$  у центральносиметричному полі (другий закон Кеплера), відбувається в площині, що є перпендикулярною до вектора  $\mathbf{L}$ . Кулонівський характер потенціалу забезпечує рух електрона за еліптичними орбітами (перший закон Кеплера). Кінетична енергія електрона в полярних координатах  $mv^2/2 = m(\dot{r} + r^2\dot{\varphi}^2)/2$ , де  $r$  — довжина радіус-вектора,  $\varphi$  — полярний

кут ( $0 \leq r < \infty$ ,  $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ ). Крапками позначено похідні за часом. Уведемо канонічно спряжені імпульси  $p_r = m\dot{r}$ ,  $p_\varphi = mr^2\dot{\varphi}$  і запишемо повну енергію електрона у такому вигляді:

$$E = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{p_\varphi^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{r}.$$

Узагальнений імпульс  $p_\varphi$  чисельно дорівнює моменту кількості руху  $L$ .

Маємо два ступеня вільності і, отже, дві умови квантування Бора-Зоммерфельда:

$$\oint p_\varphi d\varphi = 2\pi\hbar n_\varphi,$$

$$\oint p_r dr = 2\pi\hbar n_r,$$

де  $n_\varphi$  — азимутальне квантове число,  $n_r$  — радіальне квантове число. Зауважимо, що ми опускаємо в правих частинах умов квантування сталі величини  $\nu_\varphi$ ,  $\nu_r$  ( $0 \leq \nu_\varphi < 1$ ,  $0 \leq \nu_r < 1$ ), точні значення яких залежать від граничних умов для хвильової функції. Для одновимірного руху, як ми бачили, ця стала дорівнює  $1/2$ .

Величина  $p_\varphi$  є інтегралом руху,  $p_\varphi = \text{const}$ . Тому перша умова квантування дає  $p_\varphi = \hbar n_\varphi$ ,  $n_\varphi = 1, 2, 3, \dots$ . Значення  $n_\varphi = 0$  ми повинні вилучити, оскільки це відповідає рухові електрона по прямій лінії через ядро ("маятникова" орбіта), що за класичними уявленнями неможливо.

Другу умову квантування запишемо так:

$$2 \int_{r_1}^{r_2} \sqrt{2m \left( E - \frac{p_\varphi^2}{2mr^2} + \frac{e^2}{r} \right)} dr = 2\pi\hbar n_r,$$

$n_r = 0, 1, 2, \dots$ . Тут  $r_1$ ,  $r_2$  — точки повороту, які визначаємо з умови рівності нулевій підкореневого виразу, розв'язуючи при цьому квадратне рівняння:

$$\frac{1}{r_{1,2}} = \frac{me^2}{p_\varphi^2} (1 \pm \epsilon),$$

$$\epsilon = \sqrt{1 + \frac{2Ep_\varphi^2}{me^4}}$$

— ексцентриситет еліпса. Тепер підкореневий вираз

$$E - \frac{p_\varphi^2}{2mr^2} + \frac{e^2}{r} = -\frac{p_\varphi^2}{2m} \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{r_1} \right) \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{r_2} \right)$$

і для обчислення інтеграла зробимо заміну змінної

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \cos \varphi,$$

$\varphi = 0$  при  $r = r_1$ ,  $\varphi = \pi$  при  $r = r_2$ . Якщо використати значення  $r_1$ ,  $r_2$ , то наша підстановка має вигляд:  $r = p/(1 + \epsilon \cos \varphi)$ ,  $p = me^2/p_\varphi^2$  — еліпс.

Прості перетворення дають для другої умови квантування:

$$\frac{p_\varphi}{\pi} \int_0^\pi \frac{\epsilon^2 \sin^2 \varphi}{(1 + \epsilon \cos \varphi)^2} d\varphi = \hbar n_r.$$

Інтегруємо частинами:

$$\frac{p_\varphi}{\pi} \left\{ \frac{\epsilon \sin \varphi}{1 + \epsilon \cos \varphi} \Big|_0^\pi - \int_0^\pi \frac{\epsilon \cos \varphi}{1 + \epsilon \cos \varphi} d\varphi \right\} = \hbar n_r,$$

і отже,

$$-\frac{p_\varphi}{\pi} \int_0^\pi \left( 1 - \frac{1}{1 + \epsilon \cos \varphi} \right) d\varphi = \hbar n_r$$

або

$$\frac{p_\varphi}{\pi} \int_0^\pi \frac{d\varphi}{1 + \epsilon \cos \varphi} = p_\varphi + \hbar n_r.$$

Підстановкою  $x = \operatorname{tg}(\varphi/2)$  цей інтеграл приводимо до табличного:

$$\begin{aligned} \int_0^\pi \frac{d\varphi}{1 + \epsilon \cos \varphi} &= \frac{2}{1 - \epsilon} \int_0^\infty \frac{dx}{\frac{1+\epsilon}{1-\epsilon} + x^2} \\ &= \frac{2}{1 - \epsilon} \sqrt{\frac{1 - \epsilon}{1 + \epsilon}} \operatorname{arctg} \left( x \sqrt{\frac{1 - \epsilon}{1 + \epsilon}} \right) \Big|_0^\infty = \frac{\pi}{\sqrt{1 - \epsilon^2}}. \end{aligned}$$

Отже,

$$\frac{p_\varphi}{\sqrt{1-\epsilon^2}} = p_\varphi + \hbar n_r.$$

Звідси, підставляючи  $\epsilon$ , знаходимо енергію

$$E = -\frac{me^4}{2(p_\varphi + \hbar n_r)^2}.$$

Тобто ми отримали формулу Бора для рівнів енергії електрона в атомі водню:

$$E = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2},$$

де  $n = n_r + n_\varphi = 1, 2, 3, \dots$  — головне квантове число.

## § 28. Квантова механіка та інтеграли за траєкторіями

Як матрична квантова механіка Гайзенберга, так і хвильова механіка Шредингера ґрунтуються значною мірою на використанні гамільтонового формалізму. Іншими словами, і операторні рівняння руху

$$i\hbar \frac{d\hat{A}}{dt} = \hat{A}\hat{H} - \hat{H}\hat{A},$$

і хвильове рівняння

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

використовують оператор Гамільтона  $\hat{H}$ , який у багатьох випадках будується з класичної функції Гамільтона відповідною заміною узагальнених імпульсів і координат на оператори. Аналогами наведених рівнянь у класичній механіці, як це було показано раніше, є відповідно рівняння Гамільтона та рівняння Гамільтона-Якобі.

У класичній механіці, крім гамільтонового підходу до побудови рівнянь руху, є ще метод Лагранжа, який ґрунтується на введенні функції Лагранжа  $L = L(\dot{x}, x, t)$  як функції узагальнених координат та швидкостей. У найпростішому випадку вона дорівнює різниці кінетичної енергії  $K$  та потенціальної енергії  $U$ :

$$L = K - U.$$

Як завжди, ми для простоти розглядаємо рух частинки в одновимірному просторі. З принципу мінімальності дії<sup>2</sup>

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

тобто з умови  $\delta S = 0$ , знаходимо рівняння Лагранжа

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} - \frac{\partial L}{\partial x} = 0.$$

Зв'язок між функцією Лагранжа і функцією Гамільтона відомий:

$$L = p\dot{x} - H,$$

$$p = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}},$$

і тому, знаючи  $L$ , можна за цим рівнянням розрахувати  $H$  і відповідно потім перейти до квантової задачі.

Однак не завжди вдається так просто виразити узагальнені швидкості  $\dot{x}$  через узагальнені імпульси  $p$ , тобто рівняння  $p = \partial L / \partial \dot{x}$  не завжди обертається в явному вигляді  $\dot{x} = \dot{x}(p)$ . Є ціла низка таких задач, наприклад, у слаборелятивістській механіці. Тому виникає потреба винайти такий шлях квантування, який використовував би не гамільтонів, а безпосередньо лагранжів підхід. Саме таку мету і мав Р. Фейнман, який побудував у 1942 році свій "варіант" квантової теорії. Слід, однак, зауважити, що і саму ідею, і фактично основні формули такого підходу раніше подав П. А. М. Дірак.

---

<sup>2</sup>Принцип найменшої дії, або варіаційний принцип, увів у фізику П'єр Ферма (1601-1665), французький математик і фізик, приблизно в 1660 році. Згідно з цим принципом, світло поширюється від точки до точки по шляху, що потребує найменшого часу: природа діє найлегшими та найдоступнішими шляхами. Пізніше, у наступних століттях, цей принцип розробляли Мопертюї, Ейлер, Лагранж, Гамільтон. Його універсальність і виняткова роль у фізиці стали зрозумілими після робіт Гельмгольца, Планка, Нетер. Цікаво, що саме поняття дії ввів ще Ляйбніц. У XVIII сторіччі цей принцип викликав великий інтерес, особливо з філософського погляду. П.-Л. М. де Мопертюї (1698-1759) вбачав у цьому основу теологічного світогляду, він наводив цей принцип ("Нариси Космології", 1750 р.) як доказ існування Бога, вважаючи, що решта доказів були безсилими і переконливими.

Цей шлях цікавий тим, що поряд з квантовими амплітудами ймовірностей та принципом суперпозиції він використовує такі наочні поняття, як класичні траєкторії та класична дія, тим самим інтуїтивно складається враження нібито більшої зрозумілості того, що відбувається в мікросвіті.

Уведемо амплітуду ймовірності того, що частинка з точки  $x_a$  в момент часу  $t_a$  перейде в точку  $x_b$  в момент часу  $t_b$

$$K(b, a) = K(x_b, t_b; x_a, t_a),$$

так що ймовірність такого переходу

$$P(b, a) = |K(b, a)|^2.$$

Використаємо той факт, що у квазікласичному наближенні, як ми бачили, хвильова функція визначається класичною дією  $S = S(x, t)$ ,

$$\psi(x, t) \sim e^{\frac{i}{\hbar} S(x, t)}.$$

Будемо постулювати, що ймовірність такого переходу за деякою траєкторією визначається амплітудою, яка пропорційна до величини

$$e^{\frac{i}{\hbar} S} = \exp \left[ \frac{i}{\hbar} \int_{t_a}^{t_b} L(\dot{x}, x, t) dt \right].$$

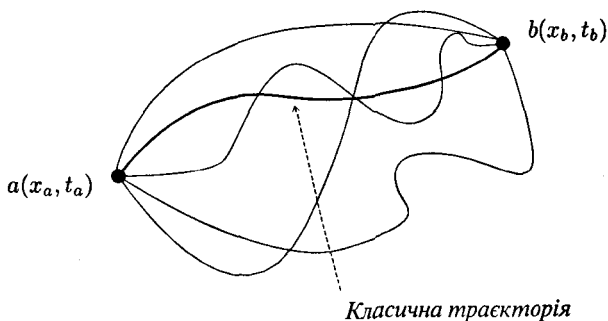


Рис. 30. Можливі шляхи переходу частинки з точки  $a$  в точку  $b$ .

$$K(b, a) = \sum_{\substack{\text{за всіма можливими} \\ \text{траєкторіями з } a \text{ в } b}} \text{const} \times e^{\frac{i}{\hbar} S},$$

$$S = S[x(t)]$$

— тобто беремо суму за всіма мислимыми шляхами, а не лише за класичною траєкторією.

У класичному випадку дія макроскопічної системи на багато порядків перевищує квант дії  $\hbar = 1.05457266 \cdot 10^{-27}$  г·см<sup>2</sup>/сек,  $S/\hbar \gg 1$ . Тому внески від сусідніх траєкторій, що визначаються швидко осцилюючим множником  $e^{\frac{i}{\hbar} S}$ , компенсуються (функція практично не змінює свого чисельного значення, але змінює знак!)<sup>3</sup>. Тому відмінний від нуля внесок є лише від тих траєкторій  $x(t)$ , для яких при переході до інших сусідніх  $x(t) + \delta x(t)$  дія  $S$  не змінюється в першому наближенні по  $\delta x(t)$ :

$$S[x(t) + \delta x(t)] = S[x(t)],$$

тобто варіація

$$\delta S = S[x(t) + \delta x(t)] - S[x(t)]$$

дорівнює нулеві,

$$\delta S = 0.$$

Це і є принцип найменшої дії в класичній механіці, з якого випливають класичні рівняння руху.

У квантовій системі внески усіх траєкторій є сумірними оскільки  $S \sim \hbar$ .

Таким чином, у квантовій механіці необхідно враховувати суму за всіма можливими шляхами. Якщо розглядати безмежно близькі траєкторії, то сума замінюється інтегралом. Розглянемо

<sup>3</sup>Для прикладу візьмемо інтеграл у безмежних границях від швидко осцилюючої функції  $\cos \nu x$ ,  $\nu \rightarrow \infty$ , помноженої на "повільну" функцію, що забезпечує його збіжність:  $I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} \cos \nu x dx$ . Легко бачити, що внаслідок цих осциляцій  $I = \sqrt{\pi} e^{-\nu^2/4} \rightarrow 0$  при  $\nu \rightarrow \infty$ .

детальніше цей перехід. Розіб'ємо часовий інтервал  $t_b - t_a$  на  $N$  однакових елементарних інтервалів величиною  $\varepsilon$ ,

$$\varepsilon = t_{i+1} - t_i, \quad \varepsilon = \frac{t_b - t_a}{N},$$

як це зображено на рис. 31.

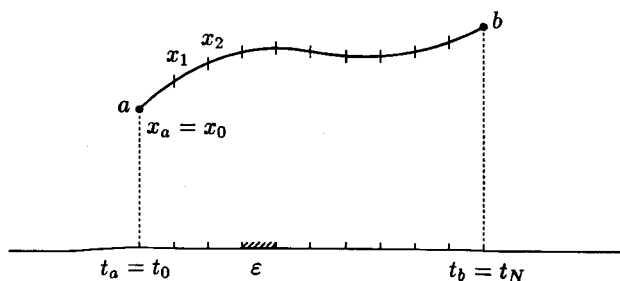


Рис. 31. Розбиття часового інтервалу на елементарні проміжки.

Ставимо у відповідність кожному моменту часу  $t_i$  значення координати  $x_i$ . Якщо ми маємо в момент  $t_i$  значення координати  $x_i = x(t_i)$  на траєкторії  $x(t)$ , то через проміжок часу  $\varepsilon$  відбувається зміщення на  $\Delta x_i$  на траєкторію  $x(t) + \delta x(t)$  (див. рис. 32). Перебираючи таким чином усі можливі траєкторії, амплітуду ймовірності запишемо в такому вигляді:

$$K(b, a) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \text{const} \times \int dx_1 \dots \int dx_{N-1} e^{\frac{i}{\hbar} S[x(t)]}.$$

Інтеграл від функції Лагранжа, який визначає дію, відповідно до нашого розбиття часового інтервалу замінюємо сумою

$$S[b, a] = \varepsilon \sum_{j=0}^{N-1} L \left( \frac{x_{j+1} - x_j}{\varepsilon}, \frac{x_{j+1} + x_j}{2}, \frac{t_{j+1} + t_j}{2} \right),$$

причому значення координати й часу між точками з номерами  $j$  та  $j + 1$  беремо як півсуму крайніх значень  $x \rightarrow (x_{j+1} + x_j)/2$ ,  $t \rightarrow (t_{j+1} + t_j)/2$ , а швидкість — як середню швидкість  $\dot{x} \rightarrow$



$(x_{j+1} - x_j)/\varepsilon$ . Інтегрування за координатами  $x_0 = x_a$  та  $x_N = x_b$  не проводимо: кінці траєкторій за умовою є закріплені.

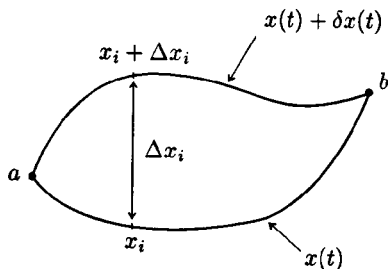


Рис. 32. Перехід від однієї траєкторії до іншої відповідно до розбиття часового інтервалу.

Якщо інтервал  $\varepsilon$  спрямувати до нуля, то так ми переберемо усі можливі моменти часу і всі можливі траєкторії:

$$K(b, a) = \lim_{\substack{\varepsilon \rightarrow 0 \\ N \rightarrow \infty}} \frac{1}{A} \int \frac{dx_1}{A} \dots \int \frac{dx_{N-1}}{A} e^{\frac{i}{\hbar} S[x(t)]}.$$

Ми розбили постійну величину  $\text{const}$  на добуток сталих величин  $1/A$ , які нам треба буде ще визначити.

Ми означили таким чином амплітуду ймовірності через безмежнократний інтеграл. Так означений інтеграл називають континуальним, або функціональним, інтегралом. Його значення залежать від функцій  $x = x(t)$ , що задають траєкторію частинки. Ми сподіваємось, що значення цього інтеграла не залежить від способів розбиття часового проміжку та траєкторій на елементарні інтервали. Цей інтеграл записують ще й так:

$$K(b, a) = \int e^{\frac{i}{\hbar} S[x(t)]} D[x(t)].$$

Такий символічний запис є просто скороченим записом попередньої формули. Зі сказаного стає зрозуміло, чому цей підхід має назву методу інтегралів за траєкторіями, або методу інтегралів за шляхами.

Унаслідок адитивності функції дії

$$S = S[b, a] = \int_a^b L dt = \int_a^c L dt + \int_c^b L dt,$$

$$S[b, a] = S[b, c] + S[c, a]$$

можемо записати амплітуду  $K(b, a)$  таким чином:

$$\begin{aligned} K(b, a) &= \lim_{\substack{\epsilon \rightarrow 0 \\ N \rightarrow \infty}} \frac{1}{A} \int \frac{dx_1}{A} \dots \int \frac{dx_{c-1}}{A} \\ &\times \int \frac{dx_c}{A} \int \frac{dx_{c+1}}{A} \dots \int \frac{dx_{N-1}}{A} e^{\frac{i}{\hbar} S[x(t)]} \\ &= \lim_{\substack{\epsilon \rightarrow 0 \\ N \rightarrow \infty}} \int dx_c \frac{1}{A} \int \frac{dx_1}{A} \dots \int \frac{dx_{c-1}}{A} e^{\frac{i}{\hbar} S[c, a]} \\ &\times \frac{1}{A} \int \frac{dx_{c+1}}{A} \dots \int \frac{dx_{N-1}}{A} e^{\frac{i}{\hbar} S[b, c]}. \end{aligned}$$

Цей вираз, очевидно, можна записати ще й так:

$$K(b, a) = \int dx_c \int e^{\frac{i}{\hbar} S[b, c]} D[x(t)] \int e^{\frac{i}{\hbar} S[c, a]} D[x(t)]$$

або

$$K(b, a) = \int dx_c K(b, c) K(c, a).$$

Цей закон множення для амплітуд нагадує множення матриць, а його фізична суть є прозорою. Перехід з точки  $a$  в точку  $b$  можна розбити на два етапи. Перший — це перехід з початкової точки  $a$  в проміжну точку  $c$ , а другий — з точки  $c$  у кінцеву точку  $b$ . Амплітуда переходу з  $a$  в  $b$  є добутком відповідних амплітуд. Повну амплітуду отримуємо, коли в ролі проміжної точки  $c$  переберемо всі точки простору (див. рис. 33).

Детальніший запис цього виразу:

$$K(x_b, t_b; x_a, t_a) = \int dx_c K(x_b, t_b; x_c, t_c) K(x_c, t_c; x_a, t_a).$$

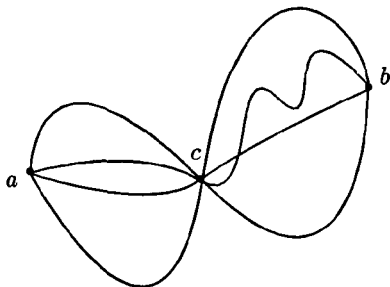


Рис. 33. Траєкторії переходу частинки з точки  $a$  в точку  $b$  через проміжну точку  $c$ .

За своїм змістом амплітуда  $K(x_b, t_b; x_a, t_a)$  є нічим іншим, як хвильовою функцією. Фіксуючи початкову точку  $a$ , розглядатимемо цей вираз як хвильову функцію

$$\psi(x_b, t_b) = K(x_b, t_b; x_a, t_a),$$

яка залежить від змінних у точці  $b$ . Використовуючи попередню рівність для хвильової функції, можна написати таке інтегральне рівняння:

$$\psi(x_b, t_b) = \int dx_c K(x_b, t_b; x_c, t_c) \psi(x_c, t_c).$$

Як перейти до рівняння Шредингера? З цією метою розглянемо перехід від хвильової функції в момент часу  $t$  до її значення в інший момент часу  $t + \varepsilon$  при  $\varepsilon \rightarrow 0$ . Домовимось щодо позначень. Нехай  $t_c = t$ ,  $t_b = t + \varepsilon$ ,  $x_b = x$ ,  $x_c = y$ . Тепер інтегральне рівняння для хвильової функції набуває вигляду:

$$\psi(x, t + \varepsilon) = \int dy K(x, t + \varepsilon; y, t) \psi(y, t),$$

де ядро

$$K(x, t + \varepsilon; y, t) = \frac{1}{A} \exp \left[ \frac{i}{\hbar} \varepsilon L \left( \frac{x - y}{\varepsilon}, \frac{x + y}{2}, t + \frac{\varepsilon}{2} \right) \right],$$

і отже,

$$\psi(x, t + \varepsilon) \underset{\varepsilon \rightarrow 0}{=} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dy}{A} \exp \left[ \frac{i}{\hbar} \varepsilon L \left( \frac{x-y}{\varepsilon}, \frac{x+y}{2}, t + \frac{\varepsilon}{2} \right) \right] \psi(y, t).$$

Нехай функція Лагранжа частинки, що рухається в полі  $U(x, t)$ ,

$$L = \frac{m\dot{x}^2}{2} - U(x, t),$$

тоді

$$L \left( \frac{x-y}{\varepsilon}, \frac{x+y}{2}, t + \frac{\varepsilon}{2} \right) = \frac{m(x-y)^2}{2\varepsilon^2} - U \left( \frac{x+y}{2}, t + \frac{\varepsilon}{2} \right).$$

Тепер

$$\begin{aligned} \psi(x, t + \varepsilon) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dy}{A} \exp \left[ \frac{im}{2\hbar\varepsilon} (x-y)^2 \right. \\ &\quad \left. - \frac{i}{\hbar} \varepsilon U \left( \frac{x+y}{2}, t + \frac{\varepsilon}{2} \right) \right] \psi(y, t). \end{aligned}$$

Робимо заміну змінних

$$y = \sqrt{\frac{2\hbar\varepsilon}{m}} z + x,$$

$$z = \sqrt{\frac{m}{2\hbar\varepsilon}} (y - x),$$

$$\sqrt{\frac{2\hbar\varepsilon}{m}} dz = dy$$

і отримуємо

$$\begin{aligned} \psi(x, t + \varepsilon) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{A} \sqrt{\frac{2\hbar\varepsilon}{m}} e^{iz^2} \\ &\times \exp \left[ -\frac{i\varepsilon}{\hbar} U \left( x + \frac{z}{2} \sqrt{\frac{2\hbar\varepsilon}{m}}, t + \frac{\varepsilon}{2} \right) \right] \psi \left( z \sqrt{\frac{2\hbar\varepsilon}{m}} + x, t \right) dz. \end{aligned}$$

Розкладаємо ліву і праву частину цього рівняння в ряд за  $\epsilon$ , зберігаючи лінійні члени:

$$\begin{aligned} \psi(x, t) + \epsilon \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} + \dots &= \frac{1}{A} \sqrt{\frac{2\hbar\epsilon}{m}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iz^2} \\ &\times \left\{ 1 - \frac{i}{\hbar} \epsilon U(x, t) \right\} \left\{ \psi(x, t) + \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} z \sqrt{\frac{2\hbar\epsilon}{m}} \right. \\ &+ \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} \frac{2\hbar\epsilon}{m} z^2 + \dots \right\} dz \\ &= \frac{1}{A} \sqrt{\frac{2\hbar\epsilon}{m}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iz^2} \left\{ \psi(x, t) + z \sqrt{\frac{2\hbar\epsilon}{m}} \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} \right. \\ &+ \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} \frac{2\hbar\epsilon}{m} z^2 - \frac{i}{\hbar} \epsilon U(x, t) \psi(x, t) + \dots \right\} dz. \end{aligned}$$

Для того, щоб просунутись далі, використаємо інтеграли:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha z^2} dz = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \quad \alpha = -i + \delta, \quad \delta \rightarrow +0,$$

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} z^2 e^{-\alpha z^2} dz &= -\frac{d}{d\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha z^2} dz = -\frac{d}{d\alpha} \sqrt{\pi} \alpha^{-1/2} \\ &= \frac{1}{2} \alpha^{-3/2} \sqrt{\pi} = \frac{1}{2\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}. \end{aligned}$$

Звідки при  $\delta \rightarrow 0$  знаходимо потрібні нам інтеграли

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{iz^2} dz = \sqrt{i\pi},$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} z^2 e^{iz^2} dz = \frac{i}{2} \sqrt{i\pi}$$

і очевидно

$$\int_{-\infty}^{\infty} z e^{iz^2} dz = 0.$$

Тепер з потрібною нам точністю

$$\psi(x, t) + \varepsilon \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \frac{1}{A} \sqrt{\frac{2\hbar\varepsilon}{m}} \sqrt{i\pi} \left\{ \psi(x, t) + 0 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} \frac{2\hbar\varepsilon}{m} \frac{i}{2} - \frac{i}{\hbar} \varepsilon U(x, t) \psi(x, t) \right\}.$$

Для того, щоб ліва частина рівняння дорівнювала правій, необхідно прирівняти множники при однакових степенях  $\varepsilon$ :

$$\frac{1}{A} \sqrt{\frac{2\hbar\varepsilon i\pi}{m}} = 1,$$

$$\frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = i \frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} - \frac{i}{\hbar} U(x, t) \psi(x, t).$$

Перше рівняння визначає нам постійну величину  $A$  при прийнятому тут способі розбиття часового інтервалу. Друге рівняння помножимо на  $i\hbar$  і отримуємо

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x, t) \right\} \psi(x, t).$$

Це є не що інше, як рівняння Шредингера. Отже, ми встановили зв'язок методу Фейнмана інтегралів за траєкторіями з хвильовою квантовою механікою Шредингера.

Спеціальних переваг підхід Фейнмана не має. Просто це ще одна "картинка" квантової механіки, яка збагачує не лише її математичний апарат таким поняттям, як "інтеграли за шляхами", але і наше класичне мислення в намаганні збагнути квантові закони.

## ГЛАВА VI

### МОМЕНТ КІЛЬКОСТІ РУХУ

#### § 29. Оператор повороту і момент кількості руху

Ми вводили оператор моменту кількості руху, виходячи з класичного виразу, підставляючи в нього, замість координат та імпульсів, відповідні оператори. У класичній механіці, як відомо, момент кількості руху, або момент імпульсу, виникає як інтеграл руху, пов'язаний з ізо트로пією простору. Це також має місце і у квантовій механіці.

Інтуїтивно зрозуміло, що властивості будь-якої замкненої фізичної системи не залежать від того, з якого боку ми дивимось на неї. Це наслідок того, що всі напрямки в просторі є еквівалентними — кажуть, що простір є ізоотропним. Отже, оператор Гамільтона такої системи не повинен змінюватись при її поворотах як цілого на будь-який кут навколо довільної осі. Нехай при такому повороті радіус-вектор  $\mathbf{r}$ , від якого залежить хвильова функція  $\psi(\mathbf{r})$ , змінюється на величину  $\delta\mathbf{r}$ , а хвильова функція набуває значення  $\psi(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r})$ . Цю зміну хвильової функції можна зобразити як дію на неї оператора зміщення:

$$\psi(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r}) = e^{(\delta\mathbf{r}\nabla)}\psi(\mathbf{r}).$$

Нехай поворот здійснюється на кут  $\delta\varphi$  навколо осі, напрям якої фіксується одиничним вектором  $\mathbf{n}$ , що утворює з радіус-вектором  $\mathbf{r}$  кут величиною  $\theta$ , як це зображено на рис. 34. З нього видно, що величина зміщення

$$|\delta\mathbf{r}| = \rho \delta\varphi,$$

$$\rho = r \sin \theta.$$

Отже, вираз

$$|\delta\mathbf{r}| = r \sin \theta \delta\varphi$$

можна трактувати як модуль вектора, що є результатом векторного добутку вектора  $\delta\varphi = \mathbf{n}\delta\varphi$  та радіус-вектора  $\mathbf{r}$ :

$$\delta\mathbf{r} = [\delta\varphi \mathbf{r}].$$

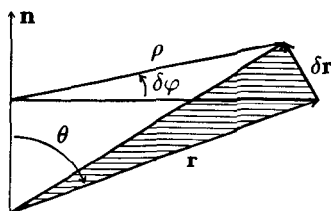


Рис. 34. Операція повороту на кут  $\delta\varphi$  навколо осі з напрямком  $\mathbf{n}$ .

Далі маємо ряд простих перетворень

$$(\delta\mathbf{r} \nabla) = ([\delta\varphi \mathbf{r}] \nabla) = (\delta\varphi [\mathbf{r} \nabla]) = \frac{i}{\hbar} (\delta\varphi [\mathbf{r} \hat{\mathbf{p}}]) = \frac{i}{\hbar} (\delta\varphi \hat{\mathbf{L}}),$$

де оператор

$$\hat{\mathbf{L}} = [\mathbf{r} \hat{\mathbf{p}}]$$

є оператором орбітального моменту кількості руху. Інша назва цієї величини — момент імпульсу, часто ще говорять просто — кутовий момент.

Тепер маємо

$$\psi(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r}) = \hat{R}_{\delta\varphi} \psi(\mathbf{r}),$$

де оператор

$$\hat{R}_{\delta\varphi} = e^{\frac{i}{\hbar} (\delta\varphi \hat{\mathbf{L}})}$$

будемо називати оператором повороту на кут  $\delta\varphi$  навколо осі з напрямком  $\mathbf{n}$ . Багатократне повторення повороту на елементарний кут дає поворот на скінченний кут  $\varphi$ :

$$\hat{R}_{\varphi} = e^{\frac{i}{\hbar} \varphi (\mathbf{n} \hat{\mathbf{L}})}.$$



Твердження про те, що властивості замкненої системи не залежать від поворотів, означає, що з хвильового рівняння Шредингера для  $\psi(\mathbf{r})$  дією на нього оператором  $\hat{R}_{\delta\varphi}$  отримуємо рівняння для  $\psi(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r})$  з тим самим гамільтоніаном  $\hat{H}$ . А це означає, що оператор  $\hat{H}$  комутує з оператором повороту  $\hat{R}_{\delta\varphi}$ . Справді, маємо

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

а після дії оператора повороту

$$i\hbar \frac{\partial \hat{R}_{\delta\varphi} \psi(\mathbf{r})}{\partial t} = \hat{R}_{\delta\varphi} \hat{H} \psi(\mathbf{r}),$$

або

$$i\hbar \frac{\partial \hat{R}_{\delta\varphi} \psi(\mathbf{r})}{\partial t} = \left( \hat{R}_{\delta\varphi} \hat{H} - \hat{H} \hat{R}_{\delta\varphi} \right) \psi(\mathbf{r}) + \hat{H} \hat{R}_{\delta\varphi} \psi(\mathbf{r}).$$

Звідси знову отримуємо, що

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r})}{\partial t} = \hat{H} \psi(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r})$$

за умови, що комутатор

$$\hat{R}_{\delta\varphi} \hat{H} - \hat{H} \hat{R}_{\delta\varphi} = 0.$$

А це в свою чергу означає, що оператор  $\hat{H}$  комутує з оператором  $\hat{\mathbf{L}}$ . Точніше, гамільтоніан  $\hat{H}$  комутує з проекцією  $\hat{\mathbf{L}}$  на довільну вісь з напрямком  $\mathbf{n}$ . Ми отримуємо тим самим, що  $\hat{H}$  комутує з кожною з проекцій  $\hat{\mathbf{L}}$  на осі  $x, y, z$ :

$$[\hat{L}_x, \hat{H}] = 0, \quad [\hat{L}_y, \hat{H}] = 0, \quad [\hat{L}_z, \hat{H}] = 0.$$

Таким чином, проекції моменту кількості руху є інтегралами руху. Отже, з ізотропності простору випливає закон збереження моменту кількості руху (теорема Нетер).

Випишемо явний вигляд операторів проекції моменту кількості руху в координатному зображенні

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right),$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right),$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right).$$

Нагадаємо також комутаційні співвідношення, які впливають з означення, для цих операторів:

$$\hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x = i\hbar \hat{L}_z,$$

$$\hat{L}_y \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}_y = i\hbar \hat{L}_x,$$

$$\hat{L}_z \hat{L}_x - \hat{L}_x \hat{L}_z = i\hbar \hat{L}_y.$$

Цікаво, що сукупність цих трьох співвідношень можна записати як одне через векторний добуток

$$[\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{L}}] = i\hbar\hat{\mathbf{L}}.$$

Уведемо тепер до розгляду оператор квадрата моменту кількості руху

$$\hat{L}^2 = \hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{L}} = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2.$$

Обчислимо далі комутатор

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}^2] &= \hat{L}_x \hat{L}^2 - \hat{L}^2 \hat{L}_x = (\hat{L}_x \hat{\mathbf{L}} - \hat{\mathbf{L}} \hat{L}_x + \hat{\mathbf{L}} \hat{L}_x) \hat{\mathbf{L}} \\ &- \hat{\mathbf{L}} (\hat{\mathbf{L}} \hat{L}_x - \hat{L}_x \hat{\mathbf{L}} + \hat{L}_x \hat{\mathbf{L}}) = [\hat{L}_x, \hat{\mathbf{L}}] \hat{\mathbf{L}} - \hat{\mathbf{L}} [\hat{\mathbf{L}}, \hat{L}_x] \\ &= [\hat{L}_x, \hat{\mathbf{L}}] \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{L}} [\hat{L}_x, \hat{\mathbf{L}}] = [\hat{L}_x, \hat{L}_y] \hat{L}_y + [\hat{L}_x, \hat{L}_z] \hat{L}_z \\ &+ \hat{L}_y [\hat{L}_x, \hat{L}_y] + \hat{L}_z [\hat{L}_x, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_z \hat{L}_y - i\hbar \hat{L}_y \hat{L}_z \\ &+ i\hbar \hat{L}_y \hat{L}_z - i\hbar \hat{L}_z \hat{L}_y = 0. \end{aligned}$$

Це, очевидно, справджується для будь-якої компоненти:

$$[\hat{L}_x, \hat{L}^2] = 0, \quad [\hat{L}_y, \hat{L}^2] = 0, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}^2] = 0.$$

Звідси маємо такі твердження. По-перше, будь-яка проекція моменту кількості руху  $\hat{L}$  і його квадрат  $\hat{L}^2$  можуть одночасно вимірюватись. По-друге, кожен з операторів  $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$  має спільну з оператором  $\hat{L}^2$  систему власних функцій. По-третє, оскільки оператори  $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$  між собою не комутують, то власні стани квадрата моменту імпульсу є виродженими.

Уведемо нові оператори

$$\hat{L}^{\pm} = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y$$

і дослідимо їхні властивості. Обчислимо їхній комутатор

$$[\hat{L}^+, \hat{L}^-] = [\hat{L}_x + i\hat{L}_y, \hat{L}_x - i\hat{L}_y] = -i[\hat{L}_x, \hat{L}_y] + i[\hat{L}_y, \hat{L}_x] = 2\hbar\hat{L}_z.$$

Отже,

$$[\hat{L}^+, \hat{L}^-] = 2\hbar\hat{L}_z.$$

Далі, комутатор

$$[\hat{L}_z, \hat{L}^-] = [\hat{L}_z, \hat{L}_x] - i[\hat{L}_z, \hat{L}_y] = -\hbar(\hat{L}_x - i\hat{L}_y) = -\hbar\hat{L}^-.$$

Аналогічно обчислюємо комутатор для операторів  $\hat{L}_z$  і  $\hat{L}^+$ :

$$[\hat{L}_z, \hat{L}^{\pm}] = \pm\hbar\hat{L}^{\pm}.$$

Підрахуємо тепер добуток операторів  $\hat{L}^+$  та  $\hat{L}^-$ :

$$\begin{aligned}\hat{L}^+\hat{L}^- &= (\hat{L}_x + i\hat{L}_y)(\hat{L}_x - i\hat{L}_y) = \hat{L}_x^2 - i\hat{L}_x\hat{L}_y + i\hat{L}_y\hat{L}_x + \hat{L}_y^2 \\ &= \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hbar\hat{L}_z.\end{aligned}$$

Отже,

$$\hat{L}^+\hat{L}^- = \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 + \hbar\hat{L}_z$$

і аналогічно

$$\hat{L}^-\hat{L}^+ = \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar\hat{L}_z.$$

Знайдемо тепер вигляд усіх цих операторів у сферичних координатах  $r, \theta, \varphi$ , які вводяться звичайним чином:

$$x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad y = r \sin \theta \sin \varphi, \quad z = r \cos \theta.$$

Ми вже раніше виводили вираз для  $z$ -компоненти оператора  $\hat{L}$ . Аналогічно знаходимо й усі інші:

$$\hat{L}_x = i\hbar \left( \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right),$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left( \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg} \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right),$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi},$$

$$\hat{L}^{\pm} = \hbar e^{\pm i\varphi} \left( \pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right),$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right].$$

Ми розглядали повороти, коли хвильова функція залежить лише від радіус-вектора частинки  $\mathbf{r}$ . У тому випадку, коли досліджуваний об'єкт має не лише момент імпульсу, або кутовий момент, пов'язаний з його рухом у просторі (орбітальний момент кількості руху), а й власний момент імпульсу, тобто спин, то повний момент імпульсу  $\hat{\mathbf{J}}$  дорівнює їхній сумі. Та ж ситуація виникає, коли, наприклад, маємо систему, що складається з декількох частинок: повний момент кількості руху дорівнює сумі кутових моментів окремих частинок. Зрозуміло, що алгебра операторів проекції  $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$  є такою ж, як і операторів  $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ , тобто вони задовольняють ті самі переставні співвідношення. Отже, у загальному випадку оператор повороту на кут  $\varphi$  навколо певної осі з напрямком  $\mathbf{n}$

$$\hat{R}_{\varphi} = e^{\frac{i}{\hbar} \varphi (\mathbf{n} \hat{\mathbf{J}})},$$

де  $\hat{\mathbf{J}}$  є повним моментом кількості руху системи. Оператор  $\hat{R}_{\varphi}$  діє як на "зовнішні" змінні, пов'язані з переміщенням системи як цілого, так і на "внутрішні" змінні, що описують її внутрішні ступені вільності.

### § 30. Власні значення та власні функції операторів квадрата й проекцій моменту кількості руху

Як було показано в попередньому параграфі, оператор квадрата моменту кількості руху та оператор будь-якої його проекції мають спільну систему власних функцій. Поставимо собі за мету знайти власні значення та власні функції цих операторів. Причому ми будемо говорити зараз не про орбітальний момент кількості руху, а розглянемо цю проблему загальніше.

Отже, нехай ми маємо трійку операторів  $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$ , які визначають вектор  $\hat{\mathbf{J}}$  і які задовольняють такі комутаційні співвідношення:

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar\hat{J}_z,$$

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hbar\hat{J}_y,$$

$$[\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hbar\hat{J}_x.$$

Наше завдання: знайти можливі значення квадрата моменту кількості руху та його проекцій, виходячи лише із цих комутаційних співвідношень і не звертаючись до конкретних зображень. Цим ми вводимо до розгляду і таку величину, як власний момент кількості руху частинки, тобто її спіні. Зрозуміло, що це математичне виведення можливих значень квадрата моменту кількості руху та його проекції не поглибить нашого розуміння фізичного механізму формування власного механічного моменту частинки. Однак це виведення дає зв'язок між симетрійними властивостями простору, пов'язаними з поворотами та можливими чисельними значеннями спіну. Таким чином, певні значення спіну, наприклад електрона, диктуються властивостями фізичного простору.

Домовляємось про позначення. Приймаємо, що  $J^2$  — це власне значення квадрата моменту кількості руху, яке будемо нумерувати квантовим числом  $j$ . Власні значення оператора проекції  $\hat{J}_z$  позначимо через  $J_z$ . Нумеруємо його квантовим числом  $m$ . З трьох компонент оператора  $\hat{\mathbf{J}}$  ми вибираємо  $z$ -компоненту. Їхню спільну систему власних функцій позначаємо через кет-вектор  $|j, m\rangle$ . У цих позначеннях рівняння на власні функції та власні

значення мають вигляд:

$$\hat{J}^2|j, m\rangle = J^2|j, m\rangle,$$

$$\hat{J}_z|j, m\rangle = J_z|j, m\rangle.$$

Перш ніж переходити до розв'язку цих рівнянь, зауважимо, що спектр власних значень оператора  $\hat{J}_z$  є обмеженим. Справді, усереднимо оператор квадрата моменту кількості руху за деяким станом:

$$\langle \hat{J}^2 \rangle = \langle \hat{J}_x^2 \rangle + \langle \hat{J}_y^2 \rangle + \langle \hat{J}_z^2 \rangle,$$

$$\langle \hat{J}^2 \rangle - \langle \hat{J}_z^2 \rangle = \langle \hat{J}_x^2 \rangle + \langle \hat{J}_y^2 \rangle.$$

Очевидно, що права частина цієї рівності є величиною додатною. Отже, отримаємо нерівність

$$\langle \hat{J}^2 \rangle - \langle \hat{J}_z^2 \rangle \geq 0,$$

або

$$\langle \hat{J}_z^2 \rangle \leq \langle \hat{J}^2 \rangle,$$

яку можна записати так:

$$-\sqrt{\langle \hat{J}^2 \rangle} \leq \sqrt{\langle \hat{J}_z^2 \rangle} \leq \sqrt{\langle \hat{J}^2 \rangle}.$$

Якщо усереднення відбувається за власними станами цих операторів, то

$$\langle \hat{J}^2 \rangle = \langle j, m | \hat{J}^2 | j, m \rangle = J^2,$$

$$\langle \hat{J}_z^2 \rangle = \langle j, m | \hat{J}_z^2 | j, m \rangle = J_z^2$$

і маємо, що

$$-J \leq J_z \leq J.$$

Отже, спектр власних значень компонент оператора  $\hat{\mathbf{J}}$  є обмеженим.

Зосередимо тепер увагу на рівнянні на власні значення для оператора  $\hat{J}_z$  і подіємо на нього операторами  $\hat{J}^+$  та  $\hat{J}^-$ :

$$\hat{J}^\pm \hat{J}_z |j, m\rangle = J_z \hat{J}^\pm |j, m\rangle.$$

Далі маємо

$$(\hat{J}^{\pm} \hat{J}_z - \hat{J}_z \hat{J}^{\pm} + \hat{J}_z \hat{J}^{\pm}) |j, m\rangle = J_z \hat{J}^{\pm} |j, m\rangle.$$

Скористаємось комутатором, який ми обчислили в попередньому параграфі,

$$[\hat{J}_z, \hat{J}^{\pm}] = \pm \hbar \hat{J}^{\pm},$$

і знайдемо

$$\hat{J}_z \hat{J}^{\pm} |j, m\rangle = (J_z \pm \hbar) \hat{J}^{\pm} |j, m\rangle.$$

Ми знову отримали рівняння на власні значення для оператора  $\hat{J}_z$ , але з власним значенням  $J_z \pm \hbar$ , тобто зі збільшеним або зменшеним на елементарний квант  $\hbar$ . Причому цим власним значенням відповідає власна функція  $\hat{J}^{\pm} |j, m\rangle$ . Це нагадує ситуацію з розв'язком рівняння Шредингера для гармонічного осцилятора методом операторів породження та знищення  $\hat{b}^+$ ,  $\hat{b}$ . Тому даємо хід тим самим міркуванням, що й там.

Тепер зручно записати, що

$$J_z = \hbar m,$$

причому квантове число  $m$  може, як бачимо, збільшуватись або зменшуватись на одиницю,

$$\Delta m = \pm 1,$$

у межах спектра між деяким максимальним  $m_{\max}$  та мінімальним  $m_{\min} = -m_{\max}$  значеннями. Наші рівняння на власні значення тепер мають вигляд

$$\hat{J}_z |j, m\rangle = \hbar m |j, m\rangle,$$

а

$$\hat{J}_z \hat{J}^{\pm} |j, m\rangle = \hbar(m \pm 1) \hat{J}^{\pm} |j, m\rangle.$$

Бачимо, що власна функція

$$\hat{J}^{\pm} |j, m\rangle = \text{const}_{\pm} |j, m \pm 1\rangle,$$

де  $\text{const}_{\pm}$  — сталі нормування. Звідси випливає, що матричний

елемент

$$\langle j', m' | \hat{J}^{\pm} | j, m \rangle = \text{const}_{\pm} \langle j', m' | j, m \pm 1 \rangle = \text{const}_{\pm} \delta_{j', j} \delta_{m', m \pm 1}.$$

Тому лише матричні елементи  $\langle j, m + 1 | \hat{J}^{+} | j, m \rangle \neq 0$  та  $\langle j, m - 1 | \hat{J}^{-} | j, m \rangle \neq 0$ , а всі інші дорівнюють нулеві. Отже, оператори  $\hat{J}^{+}$ ,  $\hat{J}^{-}$  діють подібно до операторів породження і знищення в теорії гармонічного осцилятора.

Розглянемо комутатор

$$[\hat{J}^{+}, \hat{J}^{-}] = 2\hbar \hat{J}_z,$$

який ми знайшли раніше, і обчислимо його діагональний матричний елемент:

$$\langle j, m | \hat{J}^{+} \hat{J}^{-} - \hat{J}^{-} \hat{J}^{+} | j, m \rangle = 2\hbar \langle j, m | \hat{J}_z | j, m \rangle.$$

Зліва матричний елемент від добутку операторів розписуємо як добуток матриць:

$$\sum_{j'} \sum_{m'} \left[ \langle j, m | \hat{J}^{+} | j', m' \rangle \langle j', m' | \hat{J}^{-} | j, m \rangle - \langle j, m | \hat{J}^{-} | j', m' \rangle \langle j', m' | \hat{J}^{+} | j, m \rangle \right] = 2\hbar^2 m.$$

Справа ми скористались тим, що  $|j, m\rangle$  є власною функцією оператора  $\hat{J}_z$  з власним значенням  $\hbar m$ . З лівої частини цієї рівності “виживає” лише один доданок із суми за  $j'$ ,  $m'$ , унаслідок виписаних вище властивостей матричних елементів операторів  $\hat{J}^{+}$ ,  $\hat{J}^{-}$ :

$$\begin{aligned} & \langle j, m | \hat{J}^{+} | j, m - 1 \rangle \langle j, m - 1 | \hat{J}^{-} | j, m \rangle \\ & - \langle j, m | \hat{J}^{-} | j, m + 1 \rangle \langle j, m + 1 | \hat{J}^{+} | j, m \rangle = 2\hbar^2 m. \end{aligned}$$

Уведемо скорочене позначення

$$\langle j, m + 1 | \hat{J}^{+} | j, m \rangle = \hbar \lambda_m,$$

а для комплексно спряженої величини звідси маємо

$$\langle j, m | \hat{J}^{-} | j, m + 1 \rangle = \hbar \lambda_m^*.$$



У цих позначеннях попереднє рівняння є таким:

$$\lambda_{m-1}\lambda_{m-1}^* - \lambda_m^*\lambda_m = 2m,$$

$$|\lambda_{m-1}|^2 - |\lambda_m|^2 = 2m.$$

Маємо рекурентне рівняння для невідомих величин  $|\lambda_m|^2$ , яке легко розв'язати, наприклад, розкладом за степенями  $m$ ,

$$|\lambda_m|^2 = C - m(m+1),$$

де стала  $C$  є поки що невідомою. Очевидно

$$|\lambda_m|^2 \geq 0,$$

тобто

$$C - m(m+1) \geq 0,$$

і отже, як ми вже встановили, спектр значень  $m$ , що нумерують власні значення  $J_z$ , є обмеженим. Крім того, при  $J_z = 0$ , коли  $m = 0$ , маємо  $C \geq 0$ . Таким чином, існує максимальне значення  $m$ , для якого

$$C - m(m+1) = 0.$$

Розв'язок цього рівняння:

$$m_{1,2} = -\frac{1}{2} \pm \sqrt{C + \frac{1}{4}},$$

$$m_1 = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{1 + 4C},$$

$$m_2 = -\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{1 + 4C},$$

$$m_2 = -(m_1 + 1).$$

Значення  $m = m_1$  і є максимальним значенням числа  $m$ ,  $m_1 = m_{\max}$ , для якого  $|\lambda_{m_1}|^2 = 0$ , причому  $m_1 \geq 0$ , тому що  $C \geq 0$ . Рівність нулеві  $|\lambda_m|^2$ , із значком  $m$  більшим, ніж  $m_1$ , забезпечимо вимогою

$$\hat{J}^+|j, m_1\rangle = 0.$$

Рівність нулеві величини  $|\lambda_m|^2$ , із значком  $m$  меншим, ніж  $m_2$ , забезпечимо вимогою сильнішою, ніж просто  $\lambda_{m_2}^* = 0$ , а саме:

$$\hat{J}^- |j, m_2 + 1\rangle = 0.$$

Ці дві умови аналогічні означенню основного стану для гармонічного осцилятора. Однак там була тільки одна умова, оскільки спектр енергій осцилятора обмежений лише знизу. Тут спектр обмежений як знизу, так і зверху, тому маємо два “вакуумні” стани, причому байдуже, який з них узяти за основу. Отже, ми отримали, що мінімальне значення квантового числа  $m$  є  $m_{\min} = m_2 + 1 = -m_1$ . Таким чином,

$$-m_1 \leq m \leq m_1,$$

причому

$$C = m_1(m_1 + 1),$$

так що

$$|\lambda_m|^2 = m_1(m_1 + 1) - m(m + 1).$$

Обчислимо тепер власні значення квадрата моменту кількості руху як діагональний матричний елемент

$$J^2 = \langle j, m | \hat{J}^2 | j, m \rangle.$$

Тут ми знову скористаємось знайденим у попередньому параграфі добутком операторів  $\hat{J}^+$  та  $\hat{J}^-$ :

$$\hat{J}^+ \hat{J}^- = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 + \hbar \hat{J}_z.$$

За допомогою цього виразу знаходимо, що

$$\begin{aligned} J^2 &= \langle j, m | \hat{J}^+ \hat{J}^- + \hat{J}_z^2 - \hbar \hat{J}_z | j, m \rangle \\ &= \langle j, m | \hat{J}^+ \hat{J}^- | j, m \rangle + \hbar^2 m^2 - \hbar^2 m \\ &= \sum_{j', m'} \langle j, m | \hat{J}^+ | j', m' \rangle \langle j', m' | \hat{J}^- | j, m \rangle + \hbar^2 m^2 - \hbar^2 m \\ &= \langle j, m | \hat{J}^+ | j, m - 1 \rangle \langle j, m - 1 | \hat{J}^- | j, m \rangle + \hbar^2 m^2 - \hbar^2 m \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \hbar^2 |\lambda_{m-1}|^2 + \hbar^2 m^2 - \hbar^2 m \\
&= \hbar^2 [C - (m-1)m] + \hbar^2 m^2 - \hbar^2 m \\
&= \hbar^2 C \\
&= \hbar^2 m_1(m_1 + 1).
\end{aligned}$$

Отже, власне значення

$$J^2 = \hbar^2 m_1(m_1 + 1).$$

На початку нашого розгляду ми домовились нумерувати ці власні значення квантовим числом  $j$ . Природно виходить, що цим квантовим числом є максимальне значення квантового числа  $m$ :

$$j = m_1.$$

Ми також бачили, що квантове число  $m$  може змінюватись лише на ціле число,  $\Delta m = \pm 1$ . Зрозуміло, що і його максимальна зміна  $(\Delta m)_{max} = m_1 - (-m_1) = 2m_1 = 2j$  є також цілим числом:

$$2j = \text{ціле число.}$$

Тому число  $j$  може набувати не лише цілі, а й півцілі значення (нагадаємо, що  $j = m_1 \geq 0$ ):

$$j = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$$

Задача знаходження власних значень оператора квадрата моменту кількості руху та його проекції розв'язана:

$$J^2 = \hbar^2 j(j+1),$$

$$J_z = \hbar m,$$

$$-j \leq m \leq j,$$

$$m = -j, -j+1, -j+2, \dots, j-2, j-1, j,$$

а квантове число  $j$  набуває цілі та півцілі значення.

Перейдемо до визначення власних функцій  $|j, m\rangle$ . Спочатку встановимо відмінні від нуля матричні елементи операторів  $\hat{J}^+$  та  $\hat{J}^-$ . Оскільки

$$|\lambda_m|^2 = j(j+1) - m(m+1),$$

то з точністю до несуттєвих для фізичних результатів фазових множників (фази ми покладаємо, як звично, рівними нулеві) маємо

$$\langle j, m+1 | \hat{J}^+ | j, m \rangle = \langle j, m | \hat{J}^- | j, m+1 \rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)},$$

або

$$\langle j, m-1 | \hat{J}^- | j, m \rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)}.$$

Із цих рівнянь знаходимо правила дії операторів  $\hat{J}^+$  та  $\hat{J}^-$  на функції  $|j, m\rangle$ :

$$\hat{J}^+ |j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} |j, m+1\rangle,$$

$$\hat{J}^- |j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} |j, m-1\rangle.$$

Ще раз підкреслимо аналогію між дією цих операторів і дією операторів породження та знищення на власні функції гамільтоніана в теорії гармонічного осцилятора.

Зафіксуємо тепер основний стан рівнянням, що обмежує спектр значень числа  $m$ :

$$\hat{J}^+ |j, j\rangle = 0.$$

Ми могли б узяти за основний і стан  $|j, -j\rangle$ , дія на який оператора  $\hat{J}^-$  також дає нуль. Але ми вибрали першу можливість. Тепер, маючи стан  $|j, j\rangle$ , дією на нього оператором  $\hat{J}^-$  побудуємо наступні стани за допомогою послідовності простих перетворень, які ми не коментуємо:

$$\hat{J}^- |j, j\rangle = \hbar \sqrt{2j} |j, j-1\rangle,$$

$$\begin{aligned} (\hat{J}^-)^2 |j, j\rangle &= \hbar \sqrt{2j} \hat{J}^- |j, j-1\rangle \\ &= \hbar^2 \sqrt{2j(2j-1) \cdot 1 \cdot 2} |j, j-2\rangle, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (\hat{J}^-)^3 |j, j\rangle &= \hbar^2 \sqrt{2j(2j-1) \cdot 1 \cdot 2} \hat{J}^- |j, j-2\rangle \\
 &= \hbar^3 \sqrt{2j(2j-1)(2j-2) \cdot 1 \cdot 2 \cdot 3} |j, j-3\rangle.
 \end{aligned}$$

Тепер неважко зауважити, що

$$\begin{aligned}
 \left( \frac{\hat{J}^-}{\hbar} \right)^k |j, j\rangle &= \sqrt{k! 2j(2j-1)(2j-2) \dots (2j-k+1)} |j, j-k\rangle, \\
 k &= 0, 1, 2, \dots, 2j.
 \end{aligned}$$

Покладемо  $j - k = m$ ,

$$\begin{aligned}
 \left( \frac{\hat{J}^-}{\hbar} \right)^{j-m} |j, j\rangle &= \sqrt{(j-m)! 2j(2j-1)(2j-2) \dots (j+m+1)} |j, m\rangle, \\
 \left( \frac{\hat{J}^-}{\hbar} \right)^{j-m} |j, j\rangle &= \sqrt{\frac{(j-m)!(2j)!}{(j+m)!}} |j, m\rangle.
 \end{aligned}$$

Звідси знаходимо остаточно

$$|j, m\rangle = \sqrt{\frac{(j+m)!}{(2j)!(j-m)!}} \left( \frac{\hat{J}^-}{\hbar} \right)^{j-m} |j, j\rangle,$$

а

$$\hat{J}^+ |j, j\rangle = 0.$$

Власні стани квадрата моменту кількості руху і справді є виро-  
дженими: одному власному значенню  $J^2 = \hbar^2 j(j+1)$  відповідає  
( $2j+1$ ) хвильових функцій. Ці рівності завершують поставлену  
задачу знаходження власних функцій та власних значень ква-  
драта моменту кількості руху і його проекцій.

Насамкінець цього параграфа розглянемо питання про дода-  
вання моментів. Нехай маємо комутуючі оператори  $\hat{\mathbf{J}}_1$  та  $\hat{\mathbf{J}}_2$  і  
утворимо суму

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_2.$$

Власне значення квадрата повного моменту  $\hat{\mathbf{J}}^2$  дорівнює

$$J^2 = \hbar^2 j(j+1),$$

а власне значення його проекції

$$\hat{J}_z = \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}$$

дорівнює

$$J_z = \hbar m,$$

причому очевидно

$$m = m_1 + m_2.$$

Квантові числа  $m_1$  та  $m_2$  задають значення проекцій:  $J_{1z} = \hbar m_1$ ,  $J_{2z} = \hbar m_2$ . Власні значення квадратів окремих моментів дорівнюють:

$$J_1^2 = \hbar^2 j_1(j_1 + 1),$$

$$J_2^2 = \hbar^2 j_2(j_2 + 1),$$

$$-j_1 \leq m_1 \leq j_1, \quad -j_2 \leq m_2 \leq j_2;$$

усіх значень  $m_1 \in (2j_1 + 1)$ , усіх значень  $m_2 \in (2j_2 + 1)$ . Тепер виникає запитання: у яких межах змінюється число  $j$ ? Є дві можливості вибору квантових чисел, які повністю описують систему. Перша — це набір чисел  $(j_1, j_2, m_1, m_2)$ , друга —  $(j, m, j_1, j_2)$ . Ранг матриць у першому випадку дорівнює добуткові всіх значень  $m_1$  на кількість усіх значень  $m_2$ , тобто дорівнює  $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ . У другому випадку ранг такий самий: це очевидно, оскільки власні функції операторів  $\hat{J}^2$  та  $\hat{J}_z$  є лінійними комбінаціями власних функцій операторів  $\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2$  та  $\hat{J}_{1z}, \hat{J}_{2z}$ . Зрозуміло також, що максимальне значення  $j$  — це максимальне значення числа  $m = m_1 + m_2$ , тобто  $j_{max} = j_1 + j_2$ . Мінімальне значення  $j_{min}$  отримуємо з умови, що ранг матриць у другому випадку рівний рангові матриць у першому випадку:

$$\sum_{j=j_{min}}^{j_{max}} \sum_{m=-j}^j 1 = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1),$$

$$\sum_{j=j_{min}}^{j_{max}} (2j + 1) = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1).$$

Оскільки  $j$  можна зобразити як

$$j = j_{\min} + (n - 1),$$

де  $n = 1, 2, \dots, n_{\max}$ , то

$$j_{\max} = j_{\min} + (n_{\max} - 1),$$

або

$$n_{\max} = j_{\max} - j_{\min} + 1.$$

Тому

$$\begin{aligned}\sum_{j=j_{\min}}^{j_{\max}} (2j + 1) &= \sum_{n=1}^{n_{\max}} [2(j_{\min} + (n - 1)) + 1] \\&= (2j_{\min} - 1)n_{\max} + 2 \frac{n_{\max}(n_{\max} + 1)}{2} \\&= n_{\max}(2j_{\min} + n_{\max}) = \\&= (j_{\max} + 1 - j_{\min})(j_{\max} + 1 + j_{\min}) \\&= (j_{\max} + 1)^2 - j_{\min}^2 \\&= (j_1 + j_2 + 1)^2 - j_{\min}^2.\end{aligned}$$

Таким чином, маємо рівняння

$$(j_1 + j_2 + 1)^2 - j_{\min}^2 = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1),$$

з якого

$$j_{\min}^2 = (j_1 - j_2)^2.$$

Звідки  $j_{\min} = |j_1 - j_2|$ , нагадаємо, що  $j$  величина додатна. Отже, остаточно

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2.$$

Це і є відповідь на наше запитання щодо можливих значень квадрата моменту кількості руху, який складається з суми двох моментів.

### § 31. Власні функції операторів квадрата й проекції орбітального моменту кількості руху

Вирази для операторів  $\hat{L}^2$  та  $\hat{L}_z$  у сферичних координатах, які ми навели у §29, дають змогу розв'язати задачу на власні функції та власні значення для них у явному вигляді. Для оператора  $\hat{L}_z$  таку задачу ми розв'язали раніше, як приклад 2 до §8, а в рівнянні для  $\hat{L}^2$  змінні розділяються, і приходимо до добре відомого рівняння для приєднаних поліномів Лежандра. Повчально, однак, розв'язати цю задачу, використавши результати попереднього параграфа. Працюватимемо з операторами  $\hat{L}^+$  та  $\hat{L}^-$  у представленні сферичних координат. Квантове число  $j$ , що нумерує власні значення квадрата орбітального моменту кількості руху, прийнято позначати через  $l$ . У цих позначеннях залежні від змінних  $\theta, \varphi$  хвильові функції

$$\langle \theta, \varphi | l, m \rangle = \sqrt{\frac{(l+m)!}{(l-m)!(2l)!}} \left( \frac{\hat{L}^-}{\hbar} \right)^{l-m} \langle \theta, \varphi | l, l \rangle.$$

Основний стан визначає рівняння

$$\hat{L}^+ \langle \theta, \varphi | l, l \rangle = 0,$$

яке з урахуванням явного вигляду оператора  $\hat{L}^+$  записується так:

$$\left( \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \langle \theta, \varphi | l, l \rangle = 0.$$

Змінні в цьому рівнянні розділяються,

$$\langle \theta, \varphi | l, l \rangle = \langle \varphi | l \rangle \langle \theta | l \rangle,$$

причому  $\langle \varphi | l \rangle$  — це власна функція оператора  $\hat{L}_z$ , вигляд якої ми знаємо:

$$\langle \varphi | l \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{il\varphi}.$$

Функція  $\langle \theta, \varphi | l, l \rangle$  повинна залишатись незмінною при поворотах на  $360^\circ$ , а це означає, що

$$\langle \varphi + 2\pi | l \rangle = \langle \varphi | l \rangle,$$



тобто

$$e^{i2\pi l} = 1,$$

і отже,  $l$  є цілим числом. Ми отримали цікавий результат. Додаткова умова на однозначність функції при повних поворотах “вирізає” півцілі значення квантового числа, що нумерує квадрат кутового моменту:

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Таким чином, використання лише комутаційних співвідношень для компонент оператора моменту кількості руху без звертання до їхнього конкретного зображення дало змогу виявити і зберегти півцілі значення величини  $j$ .

Невідома функція  $\langle \theta | l \rangle$  задовольняє тепер рівняння

$$\frac{d\langle \theta | l \rangle}{d\theta} = l \langle \theta | l \rangle \operatorname{ctg} \theta,$$

яке легко розв'язати:

$$\ln \langle \theta | l \rangle = l \ln \sin \theta + \text{const}$$

або

$$\langle \theta | l \rangle = C_l \sin^l \theta,$$

$C_l$  — стала нормування. Отже, ми знайшли хвильову функцію основного стану:

$$\langle \theta, \varphi | l, l \rangle = \frac{e^{il\varphi}}{\sqrt{2\pi}} C_l \sin^l \theta.$$

Вона задовольняє умову нормування, яку з урахуванням якобіана на переходу до сферичних координат записуємо так:

$$|C_l|^2 \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta \sin^{2l} \theta d\theta = 1.$$

Після заміни змінних  $x = \cos \theta$  маємо

$$|C_l|^2 \int_{-1}^1 (1 - x^2)^l dx = 1.$$

Цей інтеграл дорівнює (з наступною заміною  $x^2 = t$ )

$$\begin{aligned} 2 \int_0^1 (1-x^2)^l dx &= \int_0^1 t^{-1/2} (1-t)^l dt \\ &= \frac{\Gamma(l+1)\Gamma(1/2)}{\Gamma(l+1+1/2)} \end{aligned}$$

— так звана В-функція Ейлера. Тепер стала

$$C_l = \sqrt{\frac{\Gamma(l+1+1/2)}{\Gamma(l+1)\Gamma(1/2)}}.$$

Збираючи отримані результати разом, запишемо хвильову функцію

$$\langle \theta, \varphi | l, l \rangle = \sqrt{\frac{(l+m)!}{(l-m)!(2l)!} \frac{\Gamma(l+1+1/2)}{\Gamma(l+1)\Gamma(1/2)}} \left( \frac{\hat{L}^-}{\hbar} \right)^{l-m} \frac{e^{il\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \sin^l \theta.$$

Спростимо цей вираз. По-перше,

$$\begin{aligned} \Gamma(l+1+1/2) &= \sqrt{\pi} \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot \dots \cdot (2l+1)}{2^{l+1}} \\ &= \frac{\sqrt{\pi}}{2^{l+1}} \frac{(2l+1)!}{2^l l!}, \\ \Gamma(l+1) &= l!, \\ \Gamma(1/2) &= \sqrt{\pi}, \end{aligned}$$

тому

$$\langle \theta, \varphi | l, l \rangle = \frac{1}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)(l+m)!}{2(l-m)!}} \left( \frac{\hat{L}^-}{\hbar} \right)^{l-m} \frac{e^{il\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \sin^l \theta.$$

Далі використаємо явний вигляд операторів  $\hat{L}^-$ :

$$\frac{\hat{L}^-}{\hbar} e^{il\varphi} \sin^l \theta = e^{-i\varphi} \left( -\frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) e^{il\varphi} \sin^l \theta$$

$$\begin{aligned}
&= e^{i(l-1)\varphi} \left( -\frac{d}{d\theta} - l \operatorname{ctg}\theta \right) \sin^l \theta \\
&= e^{i(l-1)\varphi} \left( -\frac{d}{d\theta} - l \operatorname{ctg}\theta \right) \frac{1}{\sin^l \theta} \sin^{2l} \theta \\
&= e^{i(l-1)\varphi} \left( \frac{l \cos \theta}{\sin^{l+1} \theta} - \frac{1}{\sin^l \theta} \frac{d}{d\theta} - \frac{l \operatorname{ctg}\theta}{\sin^l \theta} \right) \sin^{2l} \theta \\
&= e^{i(l-1)\varphi} \left( -\frac{1}{\sin^l \theta} \frac{d}{d\theta} \right) \sin^{2l} \theta \\
&= e^{i(l-1)\varphi} \frac{1}{\sin^{l-1} \theta} \frac{d}{d \cos \theta} \sin^{2l} \theta.
\end{aligned}$$

Наступний крок

$$\begin{aligned}
\left( \frac{\hat{L}^-}{\hbar} \right)^2 e^{il\varphi} \sin^l \theta &= \frac{\hat{L}^-}{\hbar} \frac{e^{i(l-1)\varphi}}{\sin^{l-1} \theta} \frac{d \sin^{2l} \theta}{d \cos \theta} \\
&= e^{-i\varphi} \left( -\frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg}\theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \frac{e^{i(l-1)\varphi}}{\sin^{l-1} \theta} \frac{d \sin^{2l} \theta}{d \cos \theta} \\
&= e^{i(l-2)\varphi} \left( -\frac{d}{d\theta} - (l-1) \operatorname{ctg}\theta \right) \frac{1}{\sin^{l-1} \theta} \frac{d \sin^{2l} \theta}{d \cos \theta} \\
&= e^{i(l-2)\varphi} \left[ \frac{(l-1) \cos \theta}{\sin^{l-2} \theta} - \frac{1}{\sin^{l-1} \theta} \frac{d}{d\theta} - \frac{(l-1) \operatorname{ctg}\theta}{\sin^{l-1} \theta} \right] \frac{d \sin^{2l} \theta}{d \cos \theta} \\
&= e^{i(l-2)\varphi} \left( -\frac{1}{\sin^{l-1} \theta} \frac{d}{d\theta} \right) \frac{d \sin^{2l} \theta}{d \cos \theta} = \frac{e^{i(l-2)\varphi}}{\sin^{l-2} \theta} \left( \frac{d}{d \cos \theta} \right)^2 \sin^{2l} \theta.
\end{aligned}$$

Легко помітити закономірність, що дозволяє записати

$$\left( \frac{\hat{L}^-}{\hbar} \right)^{(l-m)} e^{im\varphi} \sin^l \theta = \frac{e^{im\varphi}}{\sin^m \theta} \left( \frac{d}{d \cos \theta} \right)^{l-m} \sin^{2l} \theta.$$

Тому остаточно власна функція квадрата орбітального моменту кількості руху та його  $z$ -проекції у сферичних координатах

$$\langle \theta, \varphi | l, m \rangle = \frac{1}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)(l+m)!}{2(l-m)!}} \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi} \sin^m \theta} \left( \frac{d}{d \cos \theta} \right)^{l-m} \sin^{2l} \theta.$$

Випишемо декілька перших функцій:

$$\langle \theta, \varphi | 0, 0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{4\pi}},$$

$$\langle \theta, \varphi | 1, 1 \rangle = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{i\varphi} \sin \theta,$$

$$\langle \theta, \varphi | 1, 0 \rangle = -\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta,$$

$$\langle \theta, \varphi | 1, -1 \rangle = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{-i\varphi} \sin \theta.$$

Функції  $\langle \theta, \varphi | l, m \rangle$  можна записати через приєднані поліноми Лежандра

$$\begin{aligned} P_l^m(\cos \theta) &= \sin^m \theta \left( \frac{d}{d \cos \theta} \right)^m P_l(\cos \theta) \\ &= \frac{(-)^l}{2^l l!} \sin^m \theta \left( \frac{d}{d \cos \theta} \right)^{l+m} \sin^{2l} \theta, \end{aligned}$$

де поліном Лежандра

$$P_l(\cos \theta) = \frac{(-)^l}{2^l l!} \left( \frac{d}{d \cos \theta} \right)^l \sin^{2l} \theta.$$

Тепер

$$\langle \theta, \varphi | l, m \rangle = (-)^l \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} P_l^{-m}(\cos \theta).$$

Якщо врахувати, що

$$P_l^m(\cos \theta) = (-)^m \frac{(l+m)!}{(l-m)!} P_l^{-m}(\cos \theta),$$

то

$$\langle \theta, \varphi | l, m \rangle = (-)^{l+m} \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta).$$

Ці функції з точністю до знака  $(-)^l$  збігаються зі сферичними функціями  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ , визначеними стандартним чином:

$$\langle \theta, \varphi | l, m \rangle = (-)^l Y_{l,m}(\theta, \varphi),$$

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = (-)^m \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta).$$

Випишемо у явному вигляді сферичні функції для  $l = 0, 1, 2, 3$ :

$$Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}},$$

$$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta,$$

$$Y_{1,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{\pm i\varphi} \sin \theta,$$

$$Y_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1),$$

$$Y_{2,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} e^{\pm i\varphi} \cos \theta \sin \theta,$$

$$Y_{2,\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} e^{\pm 2i\varphi} \sin^2 \theta,$$

$$Y_{3,0} = \sqrt{\frac{7}{16\pi}} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta),$$

$$Y_{3,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{21}{64\pi}} e^{\pm i\varphi} (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta,$$

$$Y_{3,\pm 2} = \sqrt{\frac{105}{32\pi}} e^{\pm 2i\varphi} \sin^2 \theta \cos \theta,$$

$$Y_{3,\pm 3} = \mp \sqrt{\frac{35}{64\pi}} e^{\pm 3i\varphi} \sin^3 \theta.$$

Тепер декілька слів про перетворення знайдених функцій при операції інверсії, яка полягає в заміні  $(x, y, z)$  на  $(-x, -y, -z)$ . Цю операцію здійснює оператор інверсії  $\hat{I}$ . Легко бачити, що у сферичних координатах така операція еквівалентна заміні кутів  $\theta, \varphi$  на  $\pi - \theta, \varphi + \pi$ . При цьому хвильова функція  $\langle \pi - \theta, \varphi + \pi | l, m \rangle = (-1)^l \langle \theta, \varphi, | l, m \rangle$ . Отже, при операції інверсії хвильова функція для парних значень  $l$  не змінює знак, а для непарних дістає множник  $(-1)$ , тобто хвильова функція є парною або непарною. Якщо оператор інверсії комутиє з гамільтоніаном, тобто потенціальна енергія  $U(x, y, z) = U(-x, -y, -z)$ , то ця властивість хвильової функції зберігається. У цьому випадку говорять про закон збереження парності. Операцію інверсії можна розглядати як операцію повороту навколо осі  $z$  на кут  $\pi$  з наступним дзеркальним відображенням у площині  $xOy$ . Оскільки від поворотів не змінюються властивості фізичних систем, а інтуїція та повсякденний досвід нам підказують, що у дзеркалі закони також не змінюються, то закон збереження парності має абсолютний характер, як, наприклад, закон збереження енергії. Тобто “ліве” і “праве” в природі є еквівалентними. Однак тут інтуїція нас підводить, цей закон порушується для слабких взаємодій<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Л. Пастер у 1848 році зауважив відсутність симетрії “правого” і “лівого” на деяких органічних сполуках біологічних структур. Однак ці штучно синтезовані сполуки відтворюють таку симетрію. Причина, таким чином, полягає не у фізичних законах, зокрема, її не можна приписати електромагнітним взаємодіям, які відповідають за структуру молекул, а в тому, що з самого Початку або були синтезовані лише “ліві” структури, або в процесі еволюції вони флюктуційно виявились у вигідніших умовах, а “праві” зникли, що й спостерігаємо сьогодні.

Півцілі значення квантового числа, що визначає квадрат кутового моменту, як ми бачили, не реалізуються при орбітальному русі частинки. Децимація півцілих значень  $j$  — це наслідок одностаночності хвильової функції частинки при повних поворотах. Якщо “сісти” на частинку, тобто розглядати її в системі координат, у якій вона як ціле не рухається, то її імпульс, а отже, і момент імпульсу, дорівнюють нулевi. Момент кількості руху частинки, зв’язаний з її рухом у просторі, як ми вже зазначали, називають орбітальним моментом. У цій системі координат частинка може мати лише “внутрішній” момент кількості руху. Цей внутрішній, або “власний”, момент імпульсу частинки називають її спіном. Механізм формування власного моменту кількості руху елементарних частинок невідомий. Ще Р. Кроніг розглядав власний механічний момент електрона як обертання твердого тіла навколо осі. Однак, за порадою В. Паулі, В. Гайзенберга і Г. А. Крамерса, він відкинув цю модель через те, що лінійна швидкість поверхні такої дзиги була більшою, ніж швидкість світла. Пізніше, у 1925 році, це уявлення знову ввійшло до розгляду завдяки С. Гаудсмітові та Дж. Уленбекові, які висловили припущення про наявність в електрона власного моменту кількості руху. У квантову механіку спін увів у 1927 році В. Паулі.

Уважається, що спін елементарних частинок є такою ж властивістю, як, наприклад, їхній заряд. Частинка може мати спін, рівний нулевi,  $j = 0$  — це мезони, а зі складних частинок — ядро  $^4\text{He}$ , атом  $^4\text{He}$  та інші. Про частинку, квадрат моменту кількості руху якої визначається числом  $j = 1/2$ , говорять, що її спін дорівнює “одній другій”. Під цим розуміють максимальне значення проекції спіну на вісь  $z$  в одиницях  $\hbar$ . Спін  $\hbar/2$  мають такі елементарні частинки, як електрон, протон, нейтрон, мюон, нейтрино та інші, а зі складних частинок — атом  $^3\text{He}$ , наприклад.

Установимо вигляд матриць компонент оператора спіну для випадку  $j = 1/2$ , використовуючи результати §30. Пригадаємо, що матриця його  $z$ -компоненти є діагональною:

$$\langle j', m' | \hat{J}_z | j, m \rangle = \hbar m \delta_{j'j} \delta_{m'm}.$$

Оскільки  $m = 1/2, -1/2$ , то матриця цього оператора

$$\hat{J}_z = \begin{pmatrix} \hbar/2 & 0 \\ 0 & -\hbar/2 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Пригадаємо далі, що ненульові значення матричних елементів оператора  $\hat{J}^+$

$$\langle j, m+1 | \hat{J}^+ | j, m \rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)}.$$

Тому:

$$\langle 1/2, 1/2 | \hat{J}^+ | 1/2, 1/2 \rangle = 0,$$

$$\langle 1/2, 1/2 | \hat{J}^+ | 1/2, -1/2 \rangle = \hbar,$$

$$\langle 1/2, -1/2 | \hat{J}^+ | 1/2, 1/2 \rangle = 0,$$

$$\langle 1/2, -1/2 | \hat{J}^+ | 1/2, -1/2 \rangle = 0.$$

Отже,

$$\hat{J}^+ = \begin{pmatrix} 0 & \hbar \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix},$$

а спряжений оператор

$$\hat{J}^- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \hbar & 0 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

За означенням  $\hat{J}^\pm = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y$ , тому

$$\hat{J}_x = \frac{\hat{J}^+ + \hat{J}^-}{2}, \quad \hat{J}_y = \frac{\hat{J}^+ - \hat{J}^-}{2i}.$$



Звідси знаходимо

$$\begin{aligned}\hat{J}_x &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \\ \hat{J}_y &= \frac{\hbar}{2i} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} - \frac{\hbar}{2i} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2i} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \\ &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}.\end{aligned}$$

Оператор  $\hat{\mathbf{J}}$  можемо записати в такому вигляді:

$$\hat{\mathbf{J}} = \frac{\hbar}{2} \hat{\boldsymbol{\sigma}},$$

$$\hat{\boldsymbol{\sigma}} = i\hat{\sigma}_x + j\hat{\sigma}_y + k\hat{\sigma}_z,$$

де матриці Паулі

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Легко переконатись, що

$$\hat{\sigma}_x^2 = 1, \quad \hat{\sigma}_y^2 = 1, \quad \hat{\sigma}_z^2 = 1,$$

$$\hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y = i\hat{\sigma}_z, \quad \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_x = i\hat{\sigma}_y, \quad \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z = i\hat{\sigma}_x.$$

Зауважимо, що матриці Паулі разом з одиничною матрицею  $\hat{1}$  утворюють повний набір. Це означає, що будь-який оператор  $\hat{f}$ , який зображається матрицею другого рангу, можна представити

у вигляді лінійної комбінації

$$\hat{f} = a\hat{\sigma}_x + b\hat{\sigma}_y + c\hat{\sigma}_z + d\hat{1}.$$

Цей вираз фактично є так званим кватерніоном Гамільтона<sup>2</sup>.

Знайдемо власні функції операторів  $\hat{J}_z$  та  $\hat{J}^2$ . Для основного стану  $|j, m\rangle = |1/2, 1/2\rangle$  маємо рівняння

$$\hat{J}^+ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = 0.$$

У матричній формі цей кет-вектор

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix},$$

а рівняння для нього:

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = 0.$$

---

<sup>2</sup>Видатний ірландський математик Уільям Роуан Гамільтон (1805–1865) намагався знайти нову систему комплексних чисел з такою ж наочною геометричною інтерпретацією, як для звичайних комплексних чисел на площині. Це привело його в 1843 році до винайдення кватерніонів — чотиричленних комплексних чисел  $t + ix + jy + kz$ , де основні одиниці  $i, j, k$  підкорені таким умовам:

$$i^2 = j^2 = k^2 = -1,$$

$$ij = k, \quad ki = j, \quad jk = i,$$

$$ji = -k, \quad ik = -j, \quad kj = -i.$$

Величину  $t$  Гамільтон назвав скалярною частиною кватерніона, а  $ix + jy + kz$  — векторною. Кватерніони займали виняткове місце в математичній творчості Гамільтона. Він та його школа вірили в універсальне значення теорії кватерніонів, що викликало незрозуміння та спротив у математичному світі.

Легко зауважити, що основні одиниці є матрицями Паулі, які помножені на  $-\sqrt{-1}$ :

$$i = -\sqrt{-1}\hat{\sigma}_x, \quad j = -\sqrt{-1}\hat{\sigma}_y, \quad k = -\sqrt{-1}\hat{\sigma}_z.$$

Отже, кватерніон можна зобразити як  $t - \sqrt{-1}(x\hat{\sigma}_x + y\hat{\sigma}_y + z\hat{\sigma}_z)$ . Цим і визначається місце та роль кватерніонів у математиці.

Звідси  $\beta = 0$ , а з умови нормування

$$(\alpha^* \beta^*) \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1,$$

знаходимо, що  $|\alpha|^2 = 1$ . Оскільки хвильову функцію визначаємо з точністю до фазового множника, то, не зменшуючи загальності, покладемо  $\alpha = 1$ . Отже,

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Ця хвильова функція описує стан, у якому проекція спіну на вісь  $z$  дорівнює  $\hbar/2$ . Часто її позначають скорочено як

$$|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

і говорять, що вона описує стан “спін уверх”. Із загальної формули знаходимо хвильову функцію, яка описує стан “спін униз”

$$|\downarrow\rangle = \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{\hat{J}^-}{\hbar} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Отже,

$$|\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Знайдемо явні вирази для операторів повороту. Почнемо з

$$\begin{aligned} \hat{R}_\varphi^z &= e^{i\frac{\hat{J}_z}{\hbar}\varphi} = e^{i\frac{\varphi}{2}\sigma_z} \\ &= \hat{1} + i\frac{\varphi}{2}\hat{\sigma}_z + \left(\frac{i\varphi}{2}\right)^2 \frac{1}{2!}\hat{\sigma}_z^2 + \left(\frac{i\varphi}{2}\right)^3 \frac{1}{3!}\hat{\sigma}_z^3 + \dots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \hat{1} \left( 1 + \frac{1}{2!} \left( \frac{i\varphi}{2} \right)^2 + \frac{1}{4!} \left( \frac{i\varphi}{2} \right)^4 + \dots \right) \\
&+ \hat{\sigma}_z \left( \frac{i\varphi}{2} + \left( \frac{i\varphi}{2} \right)^3 \frac{1}{3!} + \dots \right) = \hat{1} \cos \frac{\varphi}{2} + i \hat{\sigma}_z \sin \frac{\varphi}{2} \\
&= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \cos \frac{\varphi}{2} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} i \sin \frac{\varphi}{2} = \begin{pmatrix} e^{i\frac{\varphi}{2}} & 0 \\ 0 & e^{-i\frac{\varphi}{2}} \end{pmatrix}.
\end{aligned}$$

Матриця  $\hat{R}_\varphi^z$ , як і  $\hat{J}_z$ , є діагональною.

Аналогічно

$$\hat{R}_\theta^y = \hat{1} \cos \frac{\theta}{2} + i \hat{\sigma}_y \sin \frac{\theta}{2},$$

або

$$\hat{R}_\theta^y = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} & \sin \frac{\theta}{2} \\ -\sin \frac{\theta}{2} & \cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix}.$$

Нарешті

$$\hat{R}_\alpha^x = \hat{1} \cos \frac{\alpha}{2} + i \hat{\sigma}_x \sin \frac{\alpha}{2},$$

$$\hat{R}_\alpha^x = \begin{pmatrix} \cos \frac{\alpha}{2} & i \sin \frac{\alpha}{2} \\ i \sin \frac{\alpha}{2} & \cos \frac{\alpha}{2} \end{pmatrix}.$$

**Приклад. Розпад  $\Lambda^0$  частинок.** Цей розпад є прикладом безлептонного розпаду адронів за рахунок слабкої взаємодії. Розглянемо реакції утворення і розпаду  $\Lambda^0$ -частинки та  $K^0$ -мезона:

$$\pi^- + p \rightarrow \Lambda^0 + K^0,$$

$$\Lambda^0 \rightarrow p + \pi^-,$$

$$K^0 \rightarrow \pi^+ + \pi^-.$$

Схематично ці реакції зображені на рис. 35. Суцільні лінії — це сліди заряджених частинок у бульбашковій камері, штрихові лінії — шлях нейтральних частинок  $\Lambda^0$  та  $K^0$ , які не залишають слідів.

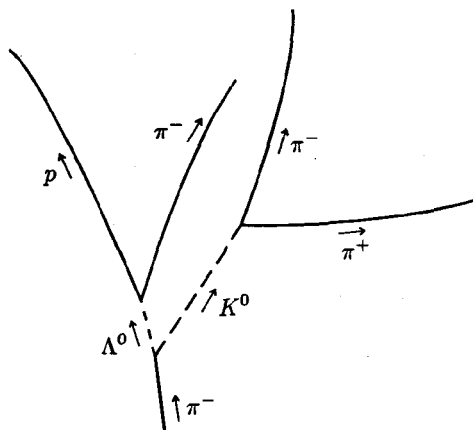


Рис. 35. Утворення і безлептонний розпад  $\Lambda^0$ -частинки та  $K^0$ -мезона. Стрілками позначено напрямки руху частинок.

Перша реакція — це народження  $\Lambda^0$ -частинки та  $K^0$ -мезона на протоні у бульбашковій камері з рідким воднем під дією  $\pi^-$ -мезона. Вона є прикладом сильних взаємодій. Розпади  $\Lambda^0$ - та  $K^0$ -частинок відбуваються завдяки слабкій взаємодії. Зосередимо увагу на розпаді  $\Lambda^0$ -частинки в системі центра мас (див. рис. 36). Нехай її спін, який дорівнює  $1/2$ , напрямлений уверх уздовж осі  $z$ . Оскільки піон — частинка безспінова, то із закону збереження моменту кількості руху після розпаду спін протона, рівний  $1/2$ , також напрямлений уверх. Нехай ймовірність такого розпаду дорівнює  $a$ . Якщо спін  $\Lambda^0$ -частинки напрямлений униз, то і спін протона після розпаду буде напрямлений униз. Приймаємо, що ймовірність цього процесу дорівнює  $b$ . Поставимо питання: яка ймовірність того, що протон вилетить під кутом  $\theta$  до осі  $z$ ?

Для цього подіємо на хвильову функцію  $\Lambda^0$ -частинки

$$|\Lambda^0\rangle = |\uparrow\rangle$$

оператором повороту навколо осі  $y$  на кут  $\theta$ :

$$\begin{aligned} |\Lambda^0\rangle' &= \hat{R}_\theta^y |\Lambda^0\rangle \\ &= \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} & \sin \frac{\theta}{2} \\ -\sin \frac{\theta}{2} & \cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ -\sin \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} - \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \sin \frac{\theta}{2} \\ &= |\uparrow\rangle \cos \frac{\theta}{2} - |\downarrow\rangle \sin \frac{\theta}{2}. \end{aligned}$$

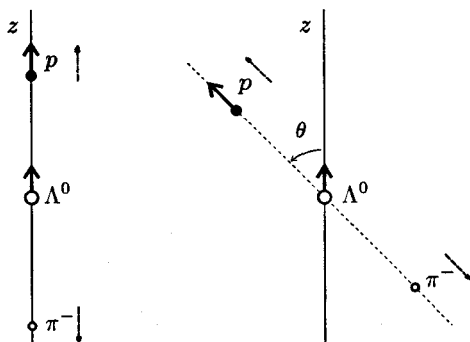


Рис. 36. Розпад  $\Lambda^0$ -частинки в системі центра мас. Суцільними стрілками позначено напрямки спінів частинок, а штрихованими — напрямки імпульсів частинок.

Звідси випливає, що амплітуда ймовірності вильоту протона зі спіном уверх під кутом  $\theta$  дорівнює  $a \cos \frac{\theta}{2}$ , а амплітуда ймовірності того, що протон вилітає під кутом  $\theta$  зі спіном униз, дорівнює  $(-b) \sin \frac{\theta}{2}$ . Отже, повна ймовірність того, що протон вилітає під кутом  $\theta$  до осі  $z$ ,

$$w(\theta) = |a|^2 \cos^2 \frac{\theta}{2} + |b|^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}.$$

Після елементарних перетворень

$$w(\theta) = A(1 + B \cos \theta),$$

де

$$A = \frac{|a|^2 + |b|^2}{2}, \quad B = \frac{|a|^2 - |b|^2}{|a|^2 + |b|^2}.$$

Ця формула визначає кутовий розподіл протонів у реакції розпаду  $\Lambda^0$ -частинки. Експериментально виміряний коефіцієнт  $B = -0.63$ . Оскільки величина  $B \neq 0$ , маємо порушення закону збереження парності. Справді, розпад  $\Lambda^0$ -частинки зі спіном униз — це є просто дзеркальне відображення  $\bar{\pi}$  розпаду зі спіном уверх (див. рис. 37).

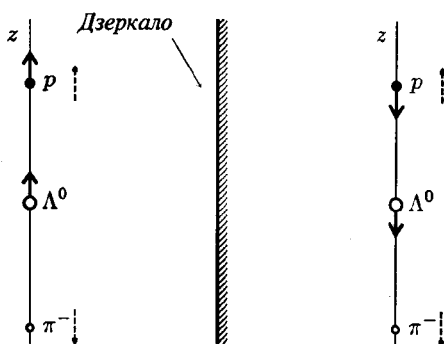


Рис. 37. Стани “спін уверх” та “спін униз” є дзеркально відображеними.

Нагадаємо, що при такому дзеркальному відображенні полярні вектори, якими є імпульси частинок, не змінюють своїх напрямків, а аксіальні вектори, якими є спіни частинок, змінюють свої напрямки на протилежні. Якщо вектори напрямлені перпендикулярно до дзеркала, то напрямок змінюють полярні вектори, а аксіальні вектори не змінюють свого напрямку. Здавалось би, що амплітуда розпаду  $\Lambda^0$ -частинки в дзеркалі також за величиною дорівнює  $a$  і відповідні ймовірності є рівними,  $|a|^2 = |b|^2$ . Однак, як бачимо, експеримент свідчить про інше. Симетрії “лівого” і “правого” не існує. Чи означає це, що в дзеркалі закони є іншими? Ні. Просто ми не врахували, що Природа бачить себе в дзеркалі не лише з протилежними спінами частинок, а ще й з протилежними “зарядами”: електричними, баріонними, лептонними, а також дивністю. Отже, фізичні закони при цьому не змінюються, якщо, крім операції інверсії  $P$ , здійснити операцію зарядового спряження, тобто зміну всіх знаків “зарядів” на протилежні. Це так звана  $CP$ -інваріантність.

### § 33. Матриці операторів повороту для $j = 1$

Обчислимо в явному вигляді матриці операторів проєкцій моменту кількості руху та матриці операторів повороту для випадку, коли момент кількості руху дорівнює  $\hbar$ . Вони мають цілу низку цікавих застосувань в атомній та ядерній фізиці. Наприклад, власний момент імпульсу (або спін), рівний одиниці, має ядро важкого ізотопу водню (дейтрон в основному стані). Спін, рівний одиниці, має також фотон, хоча  $z$ -компонента спіну фотона набуває лише два значення, а не три. Це пов'язано з тим, що для частинок з масою спокою, рівною нулеві, існує виділена вісь у просторі, яка вказує напрямок їх руху зі швидкістю світла.

Із загального виразу для ненульових матричних елементів  $\langle j, m+1 | \hat{J}^+ | j, m \rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)}$ ,  $j = 1$ ,  $m = 1, 0, -1$  знаходимо

$$\hat{J}^+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \hbar \sqrt{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$



Очевидно, що

$$\hat{J}^- = \hbar\sqrt{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\hat{J}_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\hat{J}_y = \frac{\hbar}{i\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{i\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix},$$

а також, що

$$\hat{J}_z = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Оператор повороту навколо осі  $z$ :

$$\begin{aligned} \hat{R}_\varphi^z &= e^{i\varphi\hat{J}_z/\hbar} \\ &= \hat{1} + \frac{i\varphi}{\hbar}\hat{J}_z + \frac{1}{2!} \left(\frac{i\varphi}{\hbar}\right)^2 \hat{J}_z^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{i\varphi}{\hbar}\right)^3 \hat{J}_z^3 + \dots \end{aligned}$$

Оскільки

$$(\hat{J}_z/\hbar)^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$(\hat{J}_z/\hbar)^3 = \hat{J}_z/\hbar,$$

то виписаний ряд згортається і

$$\begin{aligned}\hat{R}_\varphi^z &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cos \varphi + \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} i \sin \varphi + \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos \varphi + i \sin \varphi & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \cos \varphi - i \sin \varphi \end{pmatrix}.\end{aligned}$$

Отже,

$$\hat{R}_\varphi^z = \begin{pmatrix} e^{i\varphi} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & e^{-i\varphi} \end{pmatrix}.$$

Оператор повороту навколо осі  $y$

$$\begin{aligned}\hat{R}_\theta^y &= e^{i\theta \hat{J}_y / \hbar} \\ &= \hat{1} + i\theta \frac{\hat{J}_y}{\hbar} + \frac{1}{2!}(i\theta)^2 \left(\frac{\hat{J}_y}{\hbar}\right)^2 + \frac{1}{3!}(i\theta)^3 \left(\frac{\hat{J}_y}{\hbar}\right)^3 + \dots,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\left(\frac{\hat{J}_y}{\hbar}\right)^2 &= \left(\frac{i}{\sqrt{2}}\right)^2 \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \\ &= -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 1 \\ 0 & -2 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix}.\end{aligned}$$

Отже,

$$\left(\frac{\hat{J}_y}{\hbar}\right)^2 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & 2 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Далі

$$\begin{aligned} \left(\frac{\hat{J}_y}{\hbar}\right)^3 &= \frac{i}{\sqrt{2}} \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & 2 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &= \frac{i}{\sqrt{2}} \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -2 & 0 \\ 2 & 0 & -2 \\ 0 & 2 & 0 \end{pmatrix} \\ &= \frac{i}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Отже,

$$\left(\frac{\hat{J}_y}{\hbar}\right)^3 = \frac{\hat{J}_y}{\hbar}.$$

Очевидно, що

$$\begin{aligned} \left(\frac{\hat{J}_y}{\hbar}\right)^4 &= \left(\frac{\hat{J}_y}{\hbar}\right)^3 \frac{\hat{J}_y}{\hbar} = \frac{\hat{J}_y}{\hbar} \frac{\hat{J}_y}{\hbar} \\ &= \left(\frac{\hat{J}_y}{\hbar}\right)^2, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\hat{R}_\theta^y &= \hat{1} + i\theta \frac{\hat{J}_y}{\hbar} + \frac{1}{2!}(i\theta)^2 \left(\frac{\hat{J}_y}{\hbar}\right)^2 \\
&+ \frac{1}{3!}(i\theta)^3 \left(\frac{\hat{J}_y}{\hbar}\right)^3 + \frac{1}{4!}(i\theta)^4 \left(\frac{\hat{J}_y}{\hbar}\right)^4 + \dots \\
&= \hat{1} + \frac{\hat{J}_y}{\hbar} i \sin \theta + \left(\frac{\hat{J}_y}{\hbar}\right)^2 (\cos \theta - 1) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\
&- \frac{\sin \theta}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} + \frac{\cos \theta - 1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & 2 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} \frac{1+\cos \theta}{2} & \frac{\sin \theta}{\sqrt{2}} & \frac{1-\cos \theta}{2} \\ -\frac{\sin \theta}{\sqrt{2}} & \cos \theta & \frac{\sin \theta}{\sqrt{2}} \\ \frac{1-\cos \theta}{2} & -\frac{\sin \theta}{\sqrt{2}} & \frac{1+\cos \theta}{2} \end{pmatrix}.
\end{aligned}$$

Оператор повороту навколо осі  $x$

$$\begin{aligned}
\hat{R}_\alpha^x &= e^{i\alpha \hat{J}_x / \hbar} \\
&= 1 + i\alpha \frac{\hat{J}_x}{\hbar} + \frac{(i\alpha)^2}{2!} \left(\frac{\hat{J}_x}{\hbar}\right)^2 + \frac{(i\alpha)^3}{3!} \left(\frac{\hat{J}_x}{\hbar}\right)^3 + \dots,
\end{aligned}$$

$$\left(\frac{\hat{J}_x}{\hbar}\right)^2 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$\begin{aligned}\left(\frac{\hat{j}_x}{\hbar}\right)^3 &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 2 & 0 \\ 2 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix},\end{aligned}$$

тобто

$$\left(\frac{\hat{j}_x}{\hbar}\right)^3 = \left(\frac{\hat{j}_x}{\hbar}\right).$$

Тепер

$$\begin{aligned}\hat{R}_\alpha^x &= \hat{1} + \left(i\alpha + \frac{(i\alpha)^3}{3!} + \dots\right) \frac{\hat{j}_x}{\hbar} + \left(\frac{(i\alpha)^2}{2!} + \frac{(i\alpha)^4}{4!} + \dots\right) \left(\frac{\hat{j}_x}{\hbar}\right)^2 \\ &= \hat{1} + \frac{\hat{j}_x}{\hbar} i \sin \alpha + \left(\frac{\hat{j}_x}{\hbar}\right)^2 (\cos \alpha - 1) \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{i \sin \alpha}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} + \frac{\cos \alpha - 1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}.\end{aligned}$$

Нарешті,

$$\hat{R}_\alpha^x = \begin{pmatrix} \frac{1+\cos \alpha}{2} & \frac{i \sin \alpha}{\sqrt{2}} & \frac{\cos \alpha - 1}{2} \\ \frac{i \sin \alpha}{\sqrt{2}} & \cos \alpha & \frac{i \sin \alpha}{\sqrt{2}} \\ \frac{\cos \alpha - 1}{2} & \frac{i \sin \alpha}{\sqrt{2}} & \frac{1+\cos \alpha}{2} \end{pmatrix}.$$

### § 34. Квантове обертання твердого тіла

Класична частинка, що вільно рухається поверхнею сфери радіуса  $a$ , має кінетичну енергію  $E = L^2/2I$ , де  $L$  — класичний момент імпульсу,  $I = ma^2$  — момент інерції. Цей вираз визначає й енергію обертового руху двох жорстко зв'язаних частинок. У квантовому випадку відповідний оператор енергії такої системи, яку називають ротатором, отримуємо заміною  $L$  на оператор моменту імпульсу:

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}^2}{2I}.$$

Цей гамільтоніан описує обертання таких лінійних молекул, як  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Cl_2$ , а також  $CO$ ,  $HCl$  (див. рис. 38).



Рис. 38. Лінійні молекули.

Рівні енергії ротатора визначаються, як бачимо, власними значеннями квадрата орбітального моменту кількості руху

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

$l = 0, 1, 2, \dots$  Енергія не залежить від квантового числа  $m$ , яке визначає проекцію моменту імпульсу: маємо  $(2l+1)$ -кратне виродження.

Обертова енергія складніших об'єктів, як наприклад, молекул  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$  (див. рис. 39), також визначається через власні значення квадрата моменту кількості руху та його проекцій, якщо розглядати обертання таких молекул як обертання твердого тіла з жорстко закріпленими атомами. Модель такої дзиги (рис. 40) описує й обертові ступені вільності атомних ядер. У загальному випадку обертова енергія твердого тіла визначається

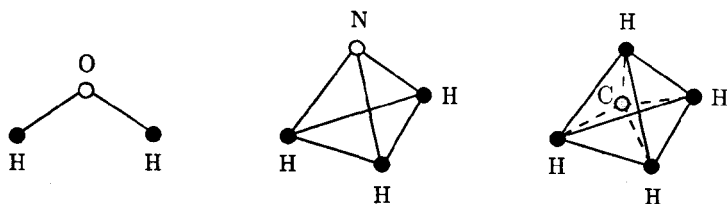


Рис. 39. Багатоатомні молекули.

гамільтоніаном, що отримується з класичного виразу для енергії, записаної в системі координат, осі якої напрямлені вздовж головних осей інерції твердого тіла і обертаються разом з ним:

$$\hat{H} = \frac{\hat{J}_1^2}{2I_1} + \frac{\hat{J}_2^2}{2I_2} + \frac{\hat{J}_3^2}{2I_3},$$

де  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_3$  — головні моменти інерції. Переставні співвідношення для компонент моменту кількості руху  $\hat{J}_1$ ,  $\hat{J}_2$ ,  $\hat{J}_3$  в системі координат, яка обертається, відрізняються від правил комутації в нерухомій системі лише знаком у правій частині. Тому їх отримують операцією комплексного спряження, що не змінює знайдених матричних елементів та власних значень для компонент операторів обертового моменту. Виписаний гамільтоніан описує, зрозуміло, не лише внесок орбітального моменту кількості руху, а містить і внутрішній момент, як наприклад, спин ядра. У загальному випадку власні значення такого гамільтоніана виписати неможливо, хоча для кожного конкретного значення квантового числа  $j$  таку задачу розв'язати доволі просто.

Для повністю симетричної дзиги, коли  $I_1 = I_2 = I_3$ ,

$$E_j = \frac{\hbar^2}{2I_1} j(j+1).$$

Прикладом може бути молекула метану  $\text{CH}_4$ .

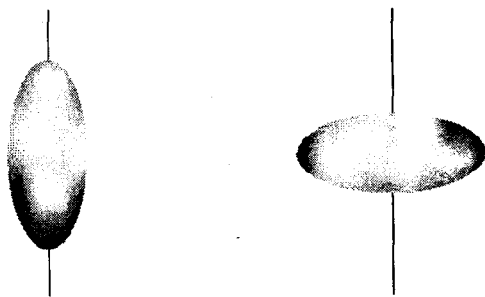


Рис. 40. Аксіально симетричні атомні ядра.

Неважко обчислити рівні енергії обертального руху і для випадку симетричної дзиги  $I_1 = I_2 \neq I_3$ . Справді, гамільтоніан

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{\hat{J}_1^2}{2I_1} + \frac{\hat{J}_2^2}{2I_2} + \frac{\hat{J}_3^2}{2I_3} \\ &= \frac{\hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + \hat{J}_3^2}{2I_1} + \frac{\hat{J}_3^2}{2I_3} - \frac{\hat{J}_3^2}{2I_1} \\ &= \frac{\hat{J}^2}{2I_1} + \frac{\hat{J}_3^2}{2} \left( \frac{1}{I_3} - \frac{1}{I_1} \right),\end{aligned}$$

а рівні енергії

$$E_{j,m} = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2I_1} + \frac{\hbar^2 m^2}{2} \left( \frac{1}{I_3} - \frac{1}{I_1} \right).$$

У порівнянні з повністю симетричною дзигою тут виродження частково знімається. Значення енергії збігаються для тих квантових чисел  $m$ , які відрізняються лише знаком. Тому рівні енергії при  $m \neq 0$  є двократно виродженими.



**Приклад.** Рівні енергії асиметричної дзиги при  $j = 1$ . Використаємо обчислені у §33 матриці квадратів проекцій моменту кількості руху і знайдемо матрицю гамільтоніана:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{\hat{J}_1^2}{2I_1} + \frac{\hat{J}_2^2}{2I_2} + \frac{\hat{J}_3^2}{2I_3} = \frac{1}{2I_1} \frac{\hbar^2}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &+ \frac{1}{2I_2} \frac{\hbar^2}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & 2 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{2I_3} \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} A & 0 & B \\ 0 & C & 0 \\ B & 0 & A \end{pmatrix},\end{aligned}$$

де

$$A = \hbar^2 \left( \frac{1}{4I_1} + \frac{1}{4I_2} + \frac{1}{2I_3} \right),$$

$$B = \hbar^2 \left( \frac{1}{4I_1} - \frac{1}{4I_2} \right),$$

$$C = \hbar^2 \left( \frac{1}{2I_1} + \frac{1}{2I_2} \right).$$

Секулярне рівняння для визначення рівнів енергії

$$\begin{vmatrix} A - E & 0 & B \\ 0 & C - E & 0 \\ B & 0 & A - E \end{vmatrix} = 0$$

є кубічним рівнянням

$$(C - E) [(A - E)^2 - B^2] = 0,$$

розв'язки якого:

$$E_1 = C = \hbar^2 \left( \frac{1}{2I_1} + \frac{1}{2I_2} \right),$$

$$E_2 = A + B = \hbar^2 \left( \frac{1}{2I_1} + \frac{1}{2I_3} \right),$$

$$E_3 = A - B = \hbar^2 \left( \frac{1}{2I_2} + \frac{1}{2I_3} \right).$$

### § 35. Ядерний квадрупольний резонанс

Взаємодія системи “атомне ядро+електричні заряди” з електромагнітним полем, яка викликає квантові переходи між станами з різною орієнтацією електричного квадрупольного моменту ядра щодо оточуючих зарядів, у спектроскопії має назву ядерного квадрупольного резонансу (ЯКР). Явище ЯКР відіграло важливу роль і в розвитку самої квантової механіки, і в прикладних задачах атомної фізики, фізики ядра та фізики твердого тіла. Розрахунок енергетичних рівнів у цій задачі є чудовою ілюстрацією теорії моменту кількості руху.

Енергетичні рівні атома та його структура визначаються кулонівською взаємодією ядра з електронами. Головною є електростатична взаємодія з ядром як з точковим зарядом. Оскільки ядро має структуру, то це лише перший член розкладу електростатичної енергії за мультипольними взаємодіями. Другий член, що визначається електричним дипольним моментом ядра, дорівнює нулеві внаслідок того, що центр мас ядра збігається з центром його заряду і дипольний момент дорівнює нулеві. Наступний доданок мультипольного розкладу, який визначається квадрупольним моментом ядра, як відомо, має вигляд:

$$\Delta E = \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta},$$

де тензор квадрупольного моменту ядра

$$Q_{\alpha\beta} = \sum_p |e| \left( 3x_p^\alpha x_p^\beta - r_p^2 \delta_{\alpha\beta} \right).$$

Підсумовування тут відбувається за протонами ядра, декартові координати яких відносно центра мас позначені через  $x_p^\alpha$ ,  $\alpha = 1, 2, 3$ ;  $r_p^2 = (x_p^1)^2 + (x_p^2)^2 + (x_p^3)^2$ . Ми також будемо вживати позначення  $\alpha = x, y, z$ . Тензор ґрадієнта електричного поля

$$V_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 V}{\partial X^\alpha \partial X^\beta},$$

$V = V(\mathbf{R})$  — потенціал поля в центрі ядра, створеного зарядами, що його оточують;  $\mathbf{R} = (X^1, X^2, X^3)$  — координати центра мас ядра. Ця квадрупольна взаємодія залежить від орієнтації квадрупольного моменту ядра відносно оточуючих зарядів і може розглядатись як незначне збурення до енергії взаємодії з ядром як точковим зарядом (див. рис. 41).

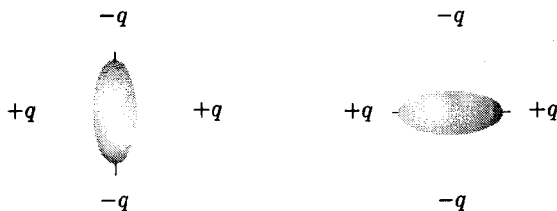


Рис. 41. Різні орієнтації ядер щодо оточуючих зарядів.

Перейдемо до квантовомеханічного опису. Хвильова функція ядра описує як його орієнтаційні ступені вільності, тобто рух як цілого, так і внутрішні властивості. Нас цікавитимуть саме орієнтаційні рухи ядра, які є “повільними” на фоні швидких рухів нейтронів і протонів в ядрі. Тому виконаємо усереднення тензора квадрупольного моменту за внутрішніми ступенями вільності:  $Q_{\alpha\beta} \rightarrow \langle Q_{\alpha\beta} \rangle$ . Цей усереднений тензор повинен, по-перше, залежати лише від величин, що характеризують ядро як ціле, а по-друге, також мати властивості тензора. Єдиним вектором, що залишається після такого усереднення і який визначає орієнтацію ядра у просторі, є його момент кількості руху. Тому тензорний характер величини  $\langle Q_{\alpha\beta} \rangle$  можна створити за допомогою компонент моменту кількості руху  $J_\alpha$ , які при квантовомеханічному

описі замінюємо на оператори  $\hat{J}_\alpha$ . Отже, оператор квадрупольного моменту

$$\hat{Q}_{\alpha\beta} = \text{const} \times \left\{ 3 \frac{\hat{J}_\alpha \hat{J}_\beta + \hat{J}_\beta \hat{J}_\alpha}{2} - \hat{J}^2 \delta_{\alpha\beta} \right\}.$$

Його тензорна структура віддзеркалює вихідну структуру  $Q_{\alpha\beta}$ , а з врахуванням того, що оператори  $\hat{J}_\alpha$  між собою не комутують, тут взята півсума їхніх добутків. Міркування, які привели нас до виразу для  $\hat{Q}_{\alpha\beta}$ , становлять зміст так званої теореми Вігнера-Еккарта.

Квадрупольним моментом ядра прийнято називати величину

$$Q = \langle j, j | \hat{Q}_{zz} | j, j \rangle,$$

що є діагональним матричним елементом  $zz$ -компоненти тензора  $\hat{Q}_{\alpha\beta}$ , розрахованого на хвильовій функції з максимальною проекцією моменту імпульсу  $m = j$ . З врахуванням явного вигляду оператора квадрупольного моменту маємо

$$Q = \text{const} \times \langle j, j | 3\hat{J}_z^2 - \hat{J}^2 | j, j \rangle = \text{const} \times [3j^2 - j(j+1)] \hbar^2,$$

$$Q = \text{const} \times j(2j-1) \hbar^2.$$

Зауважуємо, що квадрупольний момент ядра  $Q = 0$ , якщо  $j = 0$  або  $j = 1/2$ . У цьому випадку явище ЯКР відсутнє. Постійну, яка входить в означення тензора  $\hat{Q}_{\alpha\beta}$ , виразимо через величину  $Q$ :

$$\text{const} = \frac{Q}{\hbar^2 j(2j-1)}.$$

Гамільтоніан нашої задачі

$$\hat{H} = \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} \hat{Q}_{\alpha\beta}.$$

Симетричний тензор  $V_{\alpha\beta}$  можна привести до діагонального вигляду

$$V_{\alpha\beta} = V_{\alpha\alpha} \delta_{\alpha\beta}.$$

Після чого

$$\hat{H} = \frac{Q}{6\hbar^2 j(2j-1)} \left\{ V_{xx}(3\hat{J}_x^2 - \hat{J}^2) + V_{yy}(3\hat{J}_y^2 - \hat{J}^2) + V_{zz}(3\hat{J}_z^2 - \hat{J}^2) \right\}.$$

Очевидно, що електростатичний потенціал  $V$  задовольняє рівняння Лапласа:

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0.$$

Скориставшись цим, перетворимо в гамільтоніані вираз у фігурних дужках:

$$\begin{aligned} & V_{xx}(3\hat{J}_x^2 - \hat{J}^2) + V_{yy}(3\hat{J}_y^2 - \hat{J}^2) + V_{zz}(3\hat{J}_z^2 - \hat{J}^2) \\ &= \frac{V_{xx} + V_{yy}}{2}(3\hat{J}_x^2 - \hat{J}^2) + \frac{V_{xx} - V_{yy}}{2}(3\hat{J}_x^2 - \hat{J}^2) \\ &+ \frac{V_{yy} + V_{xx}}{2}(3\hat{J}_y^2 - \hat{J}^2) + \frac{V_{yy} - V_{xx}}{2}(3\hat{J}_y^2 - \hat{J}^2) + V_{zz}(3\hat{J}_z^2 - \hat{J}^2) \\ &= -\frac{V_{zz}}{2}(3\hat{J}_x^2 - \hat{J}^2) + \frac{V_{xx} - V_{yy}}{2}(3\hat{J}_x^2 - \hat{J}^2) \\ &- \frac{V_{zz}}{2}(3\hat{J}_y^2 - \hat{J}^2) + \frac{V_{yy} - V_{xx}}{2}(3\hat{J}_y^2 - \hat{J}^2) + V_{zz}(3\hat{J}_z^2 - \hat{J}^2) \\ &= -\frac{V_{zz}}{2}(3\hat{J}_x^2 + 3\hat{J}_y^2 - 2\hat{J}^2) + \frac{V_{xx} - V_{yy}}{2}3(\hat{J}_x^2 - \hat{J}_y^2) + V_{zz}(3\hat{J}_z^2 - \hat{J}^2) \\ &= \frac{3}{2}V_{zz}(3\hat{J}_z^2 - \hat{J}^2) + \frac{3}{2}(V_{xx} - V_{yy})(\hat{J}_x^2 - \hat{J}_y^2). \end{aligned}$$

Отже, гамільтоніан

$$\hat{H} = \frac{Q}{4\hbar^2 j(2j-1)} \left\{ V_{zz}(3\hat{J}_z^2 - \hat{J}^2) + (V_{xx} - V_{yy})(\hat{J}_x^2 - \hat{J}_y^2) \right\}.$$

Розглянемо важливий випадок аксіальної симетрії, коли або  $V_{xx} = V_{yy}$ , або  $\langle \hat{J}_x^2 \rangle = \langle \hat{J}_y^2 \rangle$ :

$$\hat{H} = \frac{Q}{4\hbar^2 j(2j-1)} V_{zz} (3\hat{J}_z^2 - \hat{J}^2).$$

Тепер легко знаходимо енергетичні рівні

$$E_{j,m} = \frac{QV_{zz}}{4j(2j-1)} [3m^2 - j(j+1)], \quad j = 1, \frac{3}{2}, 2, \dots,$$

зумовлені квантуванням просторового орієнтаційного розташування ядра в зовнішньому електричному полі. Рівні енергії двократно вироджені: енергія не залежить від знака числа  $m$ . Для ілюстрації отриманого результату розглянемо ядро  $^{35}\text{Cl}$ , для якого  $j = 3/2$ . Маємо два двократно вироджені рівні  $E_{3/2,\pm 3/2}$  та  $E_{3/2,\pm 1/2}$ , відстань між якими

$$\Delta = E_{3/2,\pm 3/2} - E_{3/2,\pm 1/2} = \frac{1}{2} QV_{zz}.$$

Експериментально виміряна частота ядерного квадрупольного резонансу  $\nu = \Delta/2\pi\hbar$  у молекулі фреону  $\text{CClF}_3$  дорівнює 38.8 МГц, а в  $\text{CClH}_3$   $\nu = 34,2$  МГц. Експеримент, таким чином, дає змогу визначити величину  $QV_{zz}$ . Якщо конфігурація і стан оточуючих ядро зарядів відомі, то можна розрахувати градієнт поля  $V_{zz}$  і знайти квадрупольний момент ядра  $Q$ . У свою чергу, знаючи величину  $Q$ , можна досліджувати структуру та стан оточуючих зарядів. Зокрема, очевидно, що для сферично-симетричного розташування зарядів градієнт поля  $V_{zz} = 0$ . Наприклад, ядро атома  $^{35}\text{Cl}$  в йонному кристалі  $\text{NaCl}$  не “світить”, ЯКР — відсутній. Це є наслідком того, що електронна оболонка йона хлору має сферичну симетрію і  $V_{zz} = 0$ . Навпаки, явище ЯКР спостерігається в сполуках, де атом хлору вступає в ковалентний зв'язок, який характеризується просторовою напрямленістю (як у молекулі фреону), і градієнт  $V_{zz} \neq 0$ . Отже, за величиною розщеплення енергетичних рівнів  $\Delta$  можна робити висновки щодо характеру електронного розподілу навколо ядер атомів і вимірювати так званий “ступінь йонності зв'язку”.

**Приклад. Градієнт поля  $V_{zz}$ .** В ізольованому атомі градієнт поля  $V_{zz}$  в точці  $\mathbf{R}$  розташування ядра створюється електронами. Якщо не брати до уваги міжелектронної взаємодії, то для розрахунку  $V_{zz}$  достатньо провести обчислення з одним електроном. Потенціал, який створює електрон  $V = e/|\mathbf{r} - \mathbf{R}|$ ,  $\mathbf{r}$  — радіус-вектор електрона. Тепер потрібно взяти від  $V$  другу похідну по

$z$ -координаті ядра, усереднити її з хвильовою функцією, що описує стани електрона і в системі центра мас ядра, коли  $\mathbf{R} = 0$ , отримаємо:

$$V_{zz} = e \left( \frac{3z^2}{r^5} - \frac{1}{r^3} \right).$$

У сферичних координатах  $z = r \cos \theta$  і

$$V_{zz} = e \left( \frac{1}{r^3} \right) (3 \overline{\cos^2 \theta} - 1),$$

де  $1/r^3$  усереднюємо за радіальним рухом електрона, а усереднення за його кутовими рухами, які описує сферична функція  $Y_{l,m}$ , позначено рискою над  $\cos^2 \theta$ .

Усереднення за кутами легко обчислюється з використанням явних виразів для сферичних функцій з §31. У випадку, коли  $l = 0, m = 0$ :

$$\overline{\cos^2 \theta} = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \cos^2 \theta |Y_{0,0}|^2 = \frac{1}{2} \int_0^\pi d\theta \sin \theta \cos^2 \theta = \frac{1}{3}.$$

Оскільки  $3\overline{\cos^2 \theta} - 1 = 0$ , то внесок цього сферично-симетричного стану електрона в градієнт  $V_{zz}$  дорівнює нулеві.

Якщо  $l = 1, m = 0$ , то

$$\overline{\cos^2 \theta} = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \cos^2 \theta |Y_{1,0}|^2 = \frac{3}{2} \int_0^\pi d\theta \sin \theta \cos^4 \theta = \frac{3}{5}$$

і отже,  $3\overline{\cos^2 \theta} - 1 = 4/5$ . Для  $l = 1, m = \pm 1$  маємо

$$\begin{aligned} \overline{\cos^2 \theta} &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \cos^2 \theta |Y_{1,\pm 1}|^2 \\ &= \frac{3}{4} \int_0^\pi d\theta \sin \theta \cos^2 \theta \sin^2 \theta \\ &= \frac{3}{4} \int_0^\pi d\theta \sin \theta \cos^2 \theta (1 - \cos^2 \theta) = \frac{1}{5}, \end{aligned}$$

а величина  $3\overline{\cos^2 \theta} - 1 = -2/5$ .

Якщо електронна оболонка в атомі з  $l = 1$  є замкненою, то ці електрони також не дають внеску у  $V_{zz}$ . Наприклад, в атомі Cl шість електронів заповненої оболонки з головним квантовим числом  $n = 2$  і  $l = 1$  знаходяться у станах  $m = 0, \pm 1$ : по два електрони з протилежно напрямленими спінами для кожного значення  $m$ . Отже внесок від усереднення за кутами дорівнює:  $2 \times 4/5 + 2 \times (-2/5) + 2(-2/5) = 0$ . Градієнт поля в атомі Cl створюють п'ять електронів оболонки з квантовими числами  $n = 3$ ,  $l = 1$ ,  $m = 0, \pm 1$ . Цей внесок еквівалентний внескові одного електрона і дорівнює:

$$V_{zz} = e \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \left[ 1 \times \frac{4}{5} + 2 \times \left( -\frac{2}{5} \right) + 2 \times \left( -\frac{2}{5} \right) \right] = -\frac{4}{5} e \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle$$

або

$$V_{zz} = e \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \left[ 2 \times \frac{4}{5} + 1 \times \left( -\frac{2}{5} \right) + 2 \times \left( -\frac{2}{5} \right) \right] = \frac{2}{5} e \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle.$$

Отже, якщо атом  $^{35}\text{Cl}$ , вступаючи у сполуку, зберігає хоча б частково кутовий розподіл електронів незаповненої оболонки, то спостерігаємо явище ЯКР. Роль інших зарядів, що оточують ядро Cl, є незначною внаслідок множника  $1/r^3$ , який швидко зменшується з відстанню.



## ГЛАВА VII

### РУХ ЧАСТИНКИ В ЦЕНТРАЛЬНОСИМЕТРИЧНОМУ ПОЛІ

#### § 36. Рух у полі центральної сили. Радіальне рівняння Шрединґера

При дослідженні руху частинок у силових полях вирізняється важливий клас сферично-симетричних потенціалів, тобто потенціалів  $U = U(r)$ , які залежать лише від модуля радіус-вектора  $r = |\mathbf{r}|$ . Наслідком центральної симетрії поля є те, що гамільтоніан частинки  $\hat{H}$  комутує з операторами квадрата моменту кількості руху  $\hat{L}^2$ , його проекції  $\hat{L}_z$  та оператором інверсії  $\hat{I}$ . Це означає, що відповідні величини є інтегралами руху. Отже,  $L^2 = \hbar^2 l(l+1)$ ,  $l = 1, 2, 3, \dots$ ,  $L_z = \hbar m$ , число  $m$  набуває  $(2l+1)$  значень від  $-l$  до  $+l$ , а, як ми бачили в §31, парність хвильової функції  $I = (-)^l$ , тобто збігається з парністю числа  $l$ . Крім того, ці оператори комутують між собою і, отже, мають спільну систему власних функцій.

Важливо в цьому місці зазначити, що в класичній механіці задача про рух двох взаємодіючих між собою частинок зводиться до проблеми одного тіла. Те ж маємо й у квантовій механіці. Нехай ми маємо дві частинки з координатами  $\mathbf{r}_1$  та  $\mathbf{r}_2$ , маси яких є  $m_1$  та  $m_2$ . Далі нехай потенціальна енергія взаємодії  $U = U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$  залежить лише від відстані між ними. Гамільтоніан такої системи

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m_2} + U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|),$$

де оператори імпульсів  $\hat{\mathbf{p}}_1 = -i\hbar\nabla_1$ ,  $\hat{\mathbf{p}}_2 = -i\hbar\nabla_2$ . Уведемо нові

змінні, а саме радіус-вектори центра мас та взаємної відстані:

$$\mathbf{R} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2},$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1.$$

Перехід до нових змінних здійснюється стандартним чином. Наприклад,

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial X}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial x}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{\partial}{\partial X} - \frac{\partial}{\partial x},$$

де  $X$  — компонента радіус-вектора  $\mathbf{R}$ , а  $x$  — компонента вектора  $\mathbf{r}$ . Аналогічно діємо й для інших компонент градієнта. У результаті маємо:

$$\nabla_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \nabla_{\mathbf{R}} - \nabla,$$

$$\nabla_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \nabla_{\mathbf{R}} + \nabla.$$

Тепер оператори імпульсів частинок

$$\hat{\mathbf{p}}_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \hat{\mathbf{P}} - \hat{\mathbf{p}},$$

$$\hat{\mathbf{p}}_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \hat{\mathbf{P}} + \hat{\mathbf{p}},$$

де  $\hat{\mathbf{P}} = -i\hbar \nabla_{\mathbf{R}}$  — оператор імпульсу центра мас,  $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla$  — оператор імпульсу відносного руху частинок. Підставляючи ці вирази в гамільтоніан, знаходимо

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M} + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + U(r),$$

де повна маса системи

$$M = m_1 + m_2,$$

а величину  $m$ , що визначається з рівняння

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2},$$

називають приведеною масою. Отже, гамільтоніан складається із суми двох незалежних частин. Перший доданок є оператором кінетичної енергії системи як цілого й описує вільний рух системи центра мас з хвильовою функцією вільної частинки

$$\varphi_{\mathbf{P}}(\mathbf{R}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\mathbf{P}\mathbf{R}/\hbar},$$

де  $\mathbf{P}$  — повний імпульс системи. Два інших доданки описують відносний рух частинок із хвильовою функцією  $\psi(\mathbf{r})$ . Повна хвильова функція є їхнім добутком:

$$\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \varphi_{\mathbf{P}}(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}).$$

Підстановка цього виразу в стаціонарне рівняння Шрединґера

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

приводить до рівняння для однієї частинки маси  $m$  з координатою  $\mathbf{r}$ , що рухається в полі  $U = U(r)$ :

$$\left\{ \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + U(r) \right\} \psi(\mathbf{r}) = E' \psi(\mathbf{r}),$$

де  $E' = E - \mathbf{P}^2/2M$  — енергія відносного руху частинок. Надалі, “сідаючи” на центр мас системи, ми будемо цікавитись лише відносним рухом, штрих з енергії  $E'$  для спрощення запису знімаємо. Як бачимо, це рівняння збігається з рівнянням Шрединґера для однієї частинки масою  $m$  з координатою  $\mathbf{r}$  у полі центральної сили з потенціальною енергією  $U(r)$ . Тобто проблема двох тіл і у квантовій механіці зводиться до проблеми одного тіла.

У рівнянні Шрединґера

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r) \right\} \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}),$$

унаслідок сферичної симетрії потенціалу, зручно перейти від декартових координат  $x, y, z$  до сферичних координат  $r, \theta, \varphi$  за відомими правилами. Випишемо в нових координатах вираз для Лапласіана  $\Delta = \nabla^2$ . Ці нескладні, але доволі нудні розрахунки ми залишаємо читачеві, які він зробить без особливих зусиль:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right].$$

Легко побачити, що вираз у квадратних дужках із точністю до множника  $(-\hbar^2)$  є не що інше, як оператор квадрата моменту кількості руху  $\hat{L}^2$  у сферичних координатах. Тепер рівняння Шредингера запишеться так:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + U(r) \right\} \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}).$$

Змінні в рівнянні розділяються, і, відповідно до цього, хвильові функції зображаються як добуток функції  $R(r)$ , яка залежить лише від  $r$ , на хвильову функцію  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ , що залежить лише від кутових змінних і є власною функцією операторів  $\hat{L}^2$  та  $\hat{L}_z$ :

$$\psi(\mathbf{r}) = R(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi).$$

Функцію  $R = R(r)$  називають радіальною функцією, для якої отримуємо рівняння

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rR) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} R + U(r)R = ER.$$

Це рівняння називають радіальним рівнянням Шредингера. Видно, що воно не містить власних значень  $L_z = \hbar m$ , отже, енергія не залежить від квантового числа  $m$  і ми маємо  $(2l+1)$ -кратне виродження енергетичних рівнів.

“Історичний досвід” і сам вигляд рівняння підказують нам підстановку

$$rR(r) = \chi(r).$$

Для функції  $\chi = \chi(r)$  отримуємо одновимірне рівняння Шредингера<sup>1</sup>

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + U_l(r) \right\} \chi = E\chi$$

з ефективною потенціальною енергією

$$U_l(r) = U(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$$

за умови, що  $0 \leq r < \infty$ . Другий доданок у цьому виразі — відцентрова енергія, яка має відштовхувальний характер і не дозволяє частинці впасти на силовий центр.

Дослідимо поведінку функції  $\chi$  на малих та великих відстанях. Почнемо з випадку  $r \rightarrow 0$  і приймемо, що при цьому  $r^2 U \rightarrow 0$ . Залишаючи в рівнянні для  $\chi$  ведучі доданки, маємо

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \chi}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2mr^2} l(l+1) \chi = 0.$$

Шукаємо функцію  $\chi$  у вигляді  $\chi = \text{const} \times r^k$ . Будемо вимагати, щоб  $R = \chi/r \rightarrow 0$  при  $r \rightarrow 0$ . Рівняння для показника  $k$

$$-k(k-1) + l(l+1) = 0$$

дає два розв'язки  $k = -l$  та  $k = l+1$ . Перший розв'язок нефізичний — радіальна функція безмежно зростає при наближенні до початку координат (частинка “падає” на центр). Отже, залишається лише друге значення  $k = l+1$ :

$$\chi = \text{const} \times r^{l+1}, \quad r \rightarrow 0.$$

Нехай тепер  $r \rightarrow \infty$ . Залишаємо в рівнянні для  $\chi$  головні члени:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \chi}{dr^2} = E\chi.$$

Розв'язок цього рівняння шукаємо у вигляді

$$\chi \sim e^{\alpha r}, \quad r \rightarrow \infty.$$

<sup>1</sup>Тепер стає зрозуміло, чому для коефіцієнта прозорості потенціального бар'єра в теорії  $\alpha$ -розпаду, в тривимірній по суті задачі (див. §24), ми використали вираз, який був знайдений для одновимірного випадку.

У результаті

$$\alpha = \pm \sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}}.$$

Якщо  $E > 0$ , маємо інфінітний рух з неперервними значеннями енергії. Величина  $\alpha$  є уявною, тобто

$$\alpha = \pm i \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}},$$

і хвильова функція має осциляційний характер. Знак “плюс” відповідає сферичній хвилі, що поширюється від центра, знак “мінус” — хвилі, що збігається до центра.

Для зв'язаних станів  $E < 0$ , щоб забезпечити умову  $R \rightarrow 0$  при  $r \rightarrow \infty$ , залишаємо одне значення

$$\alpha = -\sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}}.$$

У результаті

$$\chi \sim \exp \left[ -r \sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}} \right].$$

Отже, для зв'язаних станів з урахуванням поведінки функції  $\chi$  на малих та великих відстанях радіальну функцію записуємо у вигляді:

$$R(r) = r^l e^{-r \sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}}} w(r).$$

Такий запис забезпечує необхідну поведінку функції  $R$  на границях області значень  $r$ ,  $0 \leq r < \infty$ . Функція  $w(r)$  відповідає за характер радіальної функції в області проміжних значень  $r$ , який, зрозуміло, диктується конкретним виглядом потенціальної енергії  $U = U(r)$ .

**Приклад. Просторовий осцилятор.** Розглянемо рух частинки масою  $m$  в осциляторній сферичній ямі, коли

$$U = \frac{m\omega^2 r^2}{2} = \frac{m\omega^2}{2} (x^2 + y^2 + z^2).$$

Унаслідок розділення змінних у рівнянні Шредингера наше дослідження зводиться до задачі про рух трьох незалежних гармонічних осциляторів. Енергія такої системи

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \hbar\omega(n_1 + n_2 + n_3 + 3/2),$$

а хвильові функції

$$\psi_{n_1, n_2, n_3}(x, y, z) = \psi_{n_1}(x)\psi_{n_2}(y)\psi_{n_3}(z),$$

де  $\psi_{n_i}$  — хвильова функція для одновимірного осцилятора, визначена в §20, а  $n_1, n_2, n_3 = 0, 1, 2, \dots$ . Енергетичні рівні є еквідистантні і вироджені.

У сферичних координатах розв'язок рівняння Шредингера  $\psi_{n, l, m}(r, \theta, \varphi) = R_{n, l}(r)Y_{l, m}(\theta, \varphi)$  можна отримати й як лінійну комбінацію функцій  $\psi_{n_1, n_2, n_3}(x, y, z)$  при заданій сумі  $n_1 + n_2 + n_3$ . Радіальне рівняння має вигляд:

$$\left( \frac{d^2}{d\rho^2} - \rho^2 - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2E}{\hbar\omega} \right) \chi = 0,$$

$$\rho = r/\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}, \quad R_{n, l}(r) = \chi/r.$$

Для основного стану ( $l = 0$ ) радіальна функція

$$R_0(r) = \frac{2}{\pi^{1/4}} \left( \frac{m\omega}{\hbar} \right)^{3/4} e^{-\rho^2/2}.$$

Ми не будемо наводити тут явний вигляд радіальної функції в загальному випадку. Енергія залежить лише від комбінації  $2n + l$ :

$$E_{n, l} = \hbar\omega(2n + l + 3/2), \quad n, l = 0, 1, 2, \dots$$

Цікаво, що оскільки радіальне рівняння має точний розв'язок і при  $l \neq 0$ , то в одновимірному випадку для частинки, що рухається на додатній півосі ( $x > 0$ ) в полі  $U(x) = m\omega^2 x^2/2 + A/x^2$ , ми також будемо мати точний розв'язок, причому з еквідистантними рівнями енергії  $E_n$ . Необхідно лише зробити формальну заміну  $\hbar^2 l(l+1)/2m = A$ , тобто (з урахуванням  $l > 0$ )  $l = -1/2 + \sqrt{1/4 + 2mA/\hbar^2}$ .

## § 37. Атом водню

Розглянемо рух електронів у кулонівському полі атомного ядра. Нехай заряд ядра дорівнює  $Z|e|$  і потенціальна енергія електрона

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

У випадку  $Z = 1$  маємо модель атома водню. Випадок  $Z > 1$  відповідає рухові електрона у водневоподібних йонах типу  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{++}$  і т.д. Нас передусім буде цікавити атом водню, для якого радіальне рівняння

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2mr^2} l(l+1) - \frac{e^2}{r} \right\} \chi = E\chi.$$

Випадок довільного  $Z$  реалізуємо в остаточних виразах формальною заміною  $e$  на  $e\sqrt{Z}$ .

Введемо замість змінної  $r$  безрозмірну змінну

$$\rho = \frac{r}{a},$$

де  $a$  — деяка, характерна для цієї задачі, довжина, яку підбираємо з міркувань зручності. Тепер радіальне рівняння запишеться так:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2ma^2} \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{\hbar^2}{2ma^2} \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{e^2}{a} \frac{1}{\rho} \right] \chi = E\chi,$$

або

$$\left[ -\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{2mae^2}{\hbar^2} \frac{1}{\rho} \right] \chi = \frac{E}{\hbar^2/2ma^2} \chi.$$

Підберемо масштабну довжину  $a$  так, щоб  $2mae^2/\hbar^2 = 1$ , і отримаємо, що  $a = a_B$ , де так званий “борівський радіус”

$$a_B = \frac{\hbar^2}{me^2}.$$

Цим ми фіксуємо також характерний масштаб виміру енергії

$$\frac{\hbar^2}{2ma^2} = \frac{me^4}{2\hbar^2},$$



який називають рідбергом<sup>2</sup>:  $1 \text{ Ry} = me^4/2\hbar^2$ . Чисельно ці величини дорівнюють:

$$a_B = 0.529 \text{ \AA}, \quad \text{Ry} = 13.6 \text{ eV}.$$

Таким чином, безрозмірне рівняння Шредингера для атома водню має вигляд:

$$\left[ \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} \right] \chi = \varepsilon \chi,$$

$$\varepsilon = -\frac{E}{\hbar^2/2ma^2} = -\frac{E}{me^4/2\hbar^2},$$

$$\chi(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\rho\sqrt{\varepsilon}} w(\rho).$$

Знаходимо рівняння для невідомої функції  $w$ :

$$xw''(x) + [2(l+1) - x]w'(x) + [1/\sqrt{\varepsilon} - (l+1)]w(x) = 0,$$

$$x = 2\rho\sqrt{\varepsilon}.$$

Зобразимо функцію  $w = w(x)$  у вигляді ряду за степенями  $x$ :

$$w = \sum_{k \geq 0} a_k x^k.$$

Підставляючи цей вираз у попереднє рівняння для  $w$ , ми отримаємо

$$\begin{aligned} \sum_{k \geq 0} k(k-1)a_k x^{k-1} + \sum_{k \geq 0} 2(l+1)ka_k x^{k-1} - \sum_{k \geq 0} ka_k x^k \\ + \sum_{k \geq 0} (1/\sqrt{\varepsilon} - l - 1)a_k x^k = 0. \end{aligned}$$

<sup>2</sup>Цю одиницю виміру енергії назвали на честь шведського фізика Йоганеса Роберта Рідберга (1854-1919), який зробив значний внесок в атомну спектроскопію.

У першому і другому доданках робимо заміну індексу підсумовування  $k - 1 = k'$ , після чого штрих знімаємо:

$$\sum_{k \geq 0} \left[ (k+1)ka_{k+1} + 2(l+1)(k+1)a_{k+1} - ka_k + \left( \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} - l - 1 \right) a_k \right] x^k = 0.$$

Для того, щоб ця рівність справджувалась при будь-яких значеннях змінної  $x$ , необхідно, щоб вираз у квадратних дужках дорівнював нулеві:

$$(k+1)ka_{k+1} + 2(l+1)(k+1)a_{k+1} - ka_k + (1/\sqrt{\varepsilon} - l - 1)a_k = 0.$$

Це дає рекурентне співвідношення для коефіцієнтів розкладу  $a_k$ :

$$a_{k+1} = a_k \frac{k+l+1-1/\sqrt{\varepsilon}}{(k+1)(k+2l+2)}.$$

Дослідимо поведінку цих коефіцієнтів при великих значеннях індексу  $k$ . Як бачимо, при  $k \rightarrow \infty$

$$a_{k+1} \sim \frac{a_k}{k+1}$$

і отже,

$$a_{k+1} \sim \frac{1}{(k+1)!}.$$

Звідси випливає, що функція

$$w = \sum_{k \geq 0} a_k x^k \sim \sum_{k \geq 0} \frac{x^k}{k!} = e^x = e^{2\rho\sqrt{\varepsilon}}.$$

Таким чином, радіальна функція  $R$  на великих відстанях не спадає:

$$R = \rho^l e^{-\sqrt{\varepsilon}\rho} w \sim \rho^l e^{-\sqrt{\varepsilon}\rho} e^{2\rho\sqrt{\varepsilon}} \sim e^{+\sqrt{\varepsilon}\rho} \rightarrow \infty, \quad \rho \rightarrow \infty$$

і тим самим не задовольняє граничної умови. Виходом із цієї ситуації є обмеження на кількість членів у розкладі функції  $w$ . Отже, прийнемо, що ряд для  $w$  обривається і максимальне значення індексу  $k$  дорівнює певному числу  $n_r$ . Його називають радіаль-

ним квантовим числом, причому  $n_r = 0, 1, 2, \dots$ . Цей обрив забезпечуємо умовою

$$a_{n_r+1} = 0,$$

а з рекурентної формули маємо, що

$$n_r + l + 1 - 1/\sqrt{\varepsilon} = 0.$$

Це рівняння фіксує можливі рівні енергії:

$$\varepsilon = \frac{1}{(n_r + l + 1)^2}.$$

Зауважимо, що квантування енергії, як і у найпростіших задачах квантової механіки, які ми розглянули раніше, отримуємо з граничних умов. Уведемо позначення  $n = n_r + l + 1$ . Оскільки орбітальне квантове число  $l = 0, 1, 2, \dots$ , то число  $n$ , яке називають головним квантовим числом, набуває цілих додатних значень, починаючи з одиниці,  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Максимально можливе значення числа  $l$  при заданому  $n$  отримуємо при  $n_r = 0$ ,  $l_{\max} = n - 1$ . Отже,  $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ . Тепер

$$\varepsilon = \frac{1}{n^2}$$

і в розмірних одиницях енергія

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2}.$$

Це і є знаменита формула Н. Бора (1913 р.). Е. Шрединґер цю формулу вивів із хвильового рівняння в 1926 році.

Оскільки ми обірвали ряд для функції  $w$  на доданку з номером  $n_r = n - l - 1$ , то

$$w = \sum_{k=0}^{n-l-1} a_k x^k,$$

$$x = 2\rho\sqrt{\varepsilon} = 2\rho/n.$$

Рекурентну формулу для коефіцієнтів  $a_k$  записуємо в такому вигляді:

$$a_{k+1} = a_k \frac{k + l + 1 - n}{(k + 1)(k + 2l + 2)}.$$

Випишемо явно послідовність цих коефіцієнтів:

$$\begin{aligned}
 a_1 &= a_0 \frac{l+1-n}{(2l+2)}, \\
 a_2 &= a_0 \frac{l+1-n}{(2l+2)} \times \frac{l+2-n}{2(2l+3)}, \\
 a_3 &= a_0 \frac{l+1-n}{(2l+2)} \times \frac{l+2-n}{2(2l+3)} \times \frac{l+3-n}{3(2l+4)}, \\
 &\dots\dots\dots \\
 a_{n-l-1} &= a_0 \frac{l+1-n}{(2l+2)} \times \frac{l+2-n}{2(2l+3)} \times \dots \\
 &\times \frac{l+[n-l-1]-n}{[n-l-1](2l+[n-l-1]+1)}.
 \end{aligned}$$

Тепер у розгорнутому вигляді

$$w(x) = a_0 L(x),$$

$$\begin{aligned}
 L(x) &= 1 + \frac{(n-l-1)}{1!(2l+2)}(-x) \\
 &+ \frac{(n-l-1)(n-l-2)}{2!(2l+2)(2l+3)}(-x)^2 \\
 &+ \frac{(n-l-1)(n-l-2)(n-l-3)}{3!(2l+2)(2l+3)(2l+4)}(-x)^3 + \dots \\
 &+ \frac{(n-l-1)(n-l-2)(n-l-3)\dots 1}{(n-l-1)!(2l+2)(2l+3)(2l+4)\dots(2l+n-l)}(-x)^{n-l-1}.
 \end{aligned}$$

Сталу  $a_0$  визначимо пізніше з умови нормування. Цей поліном відомий у математиці як приєднаний, або узагальнений, поліном Лагерра. Є різні його означення, які відрізняються сталими множниками та характером індексації. Ми зафіксуємо їх пізніше.

Покажемо, що поліном  $L(x)$  можна записати компактніше, якщо спробувати зобразити його як послідовну дію оператора  $(1 - d/dx)$  на змінну  $x$  у деякому степені. Вираз  $(1 - d/dx)^m x^p$  є поліномом з  $(m + 1)$  доданком. Наш поліном має  $n - l$  доданків, тому приймаємо  $m = n - l - 1$ . Використовуючи розклад бінома Ньютона, маємо

$$\begin{aligned} \left(1 - \frac{d}{dx}\right)^{n-l-1} x^p &= \sum_{k=0}^{n-l-1} \frac{(n-l-1)!}{(n-l-1-k)!k!} \left(-\frac{d}{dx}\right)^k x^p \\ &= \sum_{k=0}^{n-l-1} \frac{(n-l-1)!}{(n-l-1-k)!k!} (-)^k \frac{p!}{(p-k)!} x^{p-k} \\ &= x^p - \frac{(n-l-1)}{1!} p x^{p-1} + \frac{(n-l-1)(n-l-2)}{2!} p(p-1) x^{p-2} \\ &\quad + \dots + (-)^{n-l-1} \frac{p!}{(p-n+l+1)!} x^{p-n+l+1} \\ &= (-)^{n-l-1} \frac{p!}{(p-n+l+1)!} x^{p-n+l+1} \\ &\quad \times \left\{ \frac{(p-n+l+1)!}{p!} (-x)^{n-l-1} \right. \\ &\quad \left. + \frac{(n-l-1)}{1!} \frac{(p-n+l+1)!}{p!} p (-x)^{n-l-2} + \dots + 1 \right\}. \end{aligned}$$

Підберемо число  $p$  так, щоб коефіцієнти у фігурних дужках у цьому виразі і в розкладі для  $w$  при відповідних степенях  $x$  збігались. Для найстаршого степеня  $x$  маємо рівняння

$$\frac{(p-n+l+1)!}{p!} = \frac{1}{(2l+2)(2l+3)\dots(2l+n-l)},$$

або

$$\frac{1}{p(p-1)\dots(p-n+l+2)} = \frac{1}{(2l+2)(2l+3)\dots(2l+n-l)}.$$

Отже,  $p = 2l + n - l = n + l$ . Неважко переконатись, що таке значення числа  $p$  забезпечує рівність для всіх коефіцієнтів. Тому

$$\begin{aligned} \left(1 - \frac{d}{dx}\right)^{n-l-1} x^{n+l} &= (-1)^{n-l-1} \frac{(n+l)!}{(2l+1)!} x^{2l+1} \\ &\times \left\{ \frac{(2l+1)!}{(n+l)!} (-x)^{n-l-1} + \frac{(n-l-1)}{1!} \frac{(2l+1)!}{(n+l-1)!} (-x)^{n-l-2} \right. \\ &+ \frac{(n-l-1)(n-l-2)}{2!} \frac{(2l+1)!}{(n+l-2)!} (-x)^{n-l-3} + \dots \\ &+ \frac{(n-l-1)(n-l-2) \dots (n-l-[n-l-1])}{(n-l-1)!} \\ &\left. \times \frac{(2l+1)!}{(n+l-[n-l-1])!} (-x)^0 \right\}. \end{aligned}$$

Вираз у фігурних дужках, як бачимо, і є поліномом  $L(x)$ . Таким чином,

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

Скористаємось тепер тим, що

$$\left(1 - \frac{d}{dx}\right)^m x^p = \left(1 - \frac{d}{dx}\right)^m e^x e^{-x} x^p = e^x \left(-\frac{d}{dx}\right)^m e^{-x} x^p.$$

Другу рівність отримуємо “пронесенням” експоненти  $e^x$  наліво і зсувом  $d/dx$  на одиницю. Тому приєднаний поліном Лагерра можна записати й у такому зручному для різних обчислень компактному вигляді:

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

Одне зі стандартних означень приєднаного полінома Лагерра з усталеною в теоретичній фізиці індексацією є таким:

$$L_p^k(x) = \left( \frac{d}{dx} \right)^k L_p(x),$$

де поліном Лагерра

$$L_p(x) = e^x \left( \frac{d}{dx} \right)^p e^{-x} x^p.$$

Якщо взяти  $k = 2l + 1$ , а  $p = n + l$ , то з точністю до сталої наш поліном  $L(x)$  збігається з поліномом  $L_{n+l}^{2l+1}(x)$ . Справді, виконуючи без коментарів ряд простих, подібних до попередніх перетворень, маємо

$$\begin{aligned} L_{n+l}^{2l+1}(x) &= \left( \frac{d}{dx} \right)^{2l+1} e^x \left( \frac{d}{dx} \right)^{n+l} e^{-x} x^{n+l} \\ &= \left( \frac{d}{dx} \right)^{2l+1} \left( \frac{d}{dx} - 1 \right)^{n+l} x^{n+l} \\ &= (-)^{n+l} \left( \frac{d}{dx} \right)^{2l+1} \sum_{k=0}^{n+l} \frac{(n+l)!}{(n+l-k)!k!} \left( -\frac{d}{dx} \right)^k x^{n+l} \\ &= (-)^{n+l} \sum_{k=0}^{n-l-1} (-)^k \frac{(n+l)!}{(n+l-k)!k!} \frac{(n+l)!}{(n-l-1-k)!} x^{n-l-1-k} \\ &= (-)^{n+l} (n+l)! \left\{ \frac{1}{(n-l-1)!} x^{n-l-1} - \frac{(n+l)}{1!} \frac{1}{(n-l-2)!} x^{n-l-2} \right. \\ &\quad \left. + \dots + (-)^{n-l-1} \frac{(n+l)!}{(2l+1)!(n-l-1)!} \right\} \\ &= (-)^{n+l} (-)^{n-l-1} (n+l)! \frac{(n+l)!}{(2l+1)!(n-l-1)!} \\ &\quad \times \left\{ \frac{(2l+1)!}{(n+l)!} (-x)^{n-l-1} + (2l+1)! \frac{(n-l-1)}{(n+l-1)!} (-x)^{n-l-2} + \dots + 1 \right\}. \end{aligned}$$

Вираз у фігурних дужках і є нашим поліномом  $L(x)$ . Отже,

$$L_{n+l}^{2l+1}(x) = -\frac{[(n+l)!]^2}{(2l+1)!(n-l-1)!}L(x).$$

Використовуючи для  $L(x)$  його компактний вигляд, можна також записати, що

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

Таким чином, отримуємо

$$w(x) = -a_0 \frac{(2l+1)!(n-l-1)!}{[(n+l)!]^2}L_{n+l}^{2l+1}(x).$$

Збираючи отримані результати разом і перепозначаючи сталі величини, запишемо вираз для радіальної хвильової функції в такому вигляді:

$$R_{n,l}(r) = C_{n,l} \left(\frac{2\rho}{n}\right)^l e^{-\rho/n} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2\rho}{n}\right),$$

де  $C_{n,l}$  — постійна нормування. Повна хвильова функція

$$\psi_{n,l,m}(\mathbf{r}) = Y_{l,m}(\theta, \varphi) R_{n,l}(r)$$

повинна нормуватись на одиницю, тобто

$$\int |\psi_{n,l,m}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1,$$

а у сферичних координатах

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta |Y_{l,m}(\theta, \varphi)|^2 \int_0^\infty r^2 |R_{n,l}(r)|^2 dr = 1.$$



Інтеграли за кутами через нормованість сферичної функції дають одиницю, і звідси випливає умова нормування для радіальної функції:

$$\int_0^{\infty} r^2 R_{n,l}^2(r) dr = 1.$$

Знайдемо з цієї умови величину  $C_{n,l}$ :

$$C_{n,l}^2 \int_0^{\infty} \left(\frac{2\rho}{n}\right)^{2l} e^{-2\rho/n} \left(L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2\rho}{n}\right)\right)^2 r^2 dr = 1.$$

Уведемо змінну  $x = 2\rho/n = 2r/na_B$ ,

$$C_{n,l}^2 \left(\frac{na_B}{2}\right)^3 I = 1,$$

де інтеграл

$$I = \int_0^{\infty} x^{2l+2} e^{-x} \left[L_{n+l}^{2l+1}(x)\right]^2 dx.$$

Обчислюємо його, використовуючи компактний вираз для одного з приєднаних поліномів Лагерра:

$$I = - \int_0^{\infty} x^{2l+2} L_{n+l}^{2l+1}(x) \frac{(n+l)!}{(n-l-1)!} x^{-(2l+1)} \left(\frac{d}{dx}\right)^{n-l-1} e^{-x} x^{n+l} dx.$$

Інтегруємо частинами:

$$\begin{aligned} I = & - \frac{(n+l)!}{(n-l-1)!} \left\{ x L_{n+l}^{2l+1}(x) \left(\frac{d}{dx}\right)^{n-l-2} e^{-x} x^{n+l} \right\} \Big|_0^{\infty} \\ & - \int_0^{\infty} \frac{d\left(x L_{n+l}^{2l+1}(x)\right)}{dx} \left(\frac{d}{dx}\right)^{n-l-2} e^{-x} x^{n+l} dx \Big\}. \end{aligned}$$

Позаінтегральний член дорівнює нулеві, тому багатократно інтегрування дає

$$I = (-)^{n-l} \frac{(n+l)!}{(n-l-1)!} \int_0^{\infty} e^{-x} x^{n+l} \left(\frac{d}{dx}\right)^{n-l-1} \left(x L_{n+l}^{2l+1}(x)\right) dx.$$

Унаслідок того, що  $L_{n+l}^{2l+1}(x)$  є поліном степеня  $(n-l-1)$ , то похідні під інтегралом залишають внесок лише двох найстарших членів полінома:

$$\left(\frac{d}{dx}\right)^{n-l-1} \left(x L_{n+l}^{2l+1}(x)\right) = (-)^{n+l} (n+l)! [(n-l)x - (n+l)(n-l-1)],$$

$$\begin{aligned} I &= \frac{[(n+l)!]^2}{(n-l-1)!} \left\{ (n-l) \int_0^\infty e^{-x} x^{n+l+1} dx \right. \\ &\quad \left. - (n+l)(n-l-1) \int_0^\infty e^{-x} x^{n+l} dx \right\} \\ &= \frac{[(n+l)!]^2}{(n-l-1)!} \{ (n-l)(n+l+1)! - (n+l)(n-l-1)(n+l)! \} \\ &= \frac{[(n+l)!]^3}{(n-l-1)!} \{ (n-l)(n+l+1) - (n+l)(n-l-1) \} \\ &= \frac{[(n+l)!]^3}{(n-l-1)!} 2n. \end{aligned}$$

Тепер для сталої нормування знаходимо

$$C_{n,l} = -\sqrt{\frac{4}{n^4 a_B^3} \frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}}.$$

Уже не раз зазначалось, що стала нормування обчислюється з точністю до фазового множника  $e^{i\alpha}$  з принципово невизначеною фазою  $\alpha$ , яка не впливає на фізичні результати. Тут нам зручно вибрати  $\alpha = \pi$ , чим фіксується додатний знак хвильової функції основного стану. Фактично знак “мінус” у сталій нормування тягнеться зі стандартного означення приєднаних поліномів Лагерра.

Отже, маємо остаточний вираз для радіальної функції:

$$R_{n,l}(r) = -\sqrt{\frac{4}{n^4 a_B^3} \frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}} \left(\frac{2\rho}{n}\right)^l e^{-\rho/n} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2\rho}{n}\right).$$

Цим виразом завершується розв'язок квантовомеханічної задачі про рух електрона в полі кулонівського потенціалу для зв'язаних станів (проблема Кеплера). Хвильова функція  $\psi_{n,l,k}(\mathbf{r})$  залежить від трьох квантових чисел:  $n$  — головного квантового числа,  $l$  — орбітального квантового числа та квантового числа  $m$ , яке називають магнітним квантовим числом з огляду на те, що воно визначає рівні енергії в магнітному полі. Енергія  $E_n$  залежить лише від головного квантового числа  $n$ . Той факт, що  $E_n$  не залежить від магнітного квантового числа, пов'язаний із симетрією гамільтоніана відносно поворотів навколо довільної осі у просторі. Про це вже йшла мова. А те, що енергетичні рівні вироджені і за орбітальним квантовим числом  $l$ , є “випадковістю”. Ця “випадковість” вказує на додаткову симетрію гамільтоніана водневої задачі, яка спричиняє існування додаткового інтеграла руху, оператор якого не комутує з операторами інших інтегралів руху  $\hat{L}^2$ ,  $\hat{L}_z$ . Цим цікавим питанням ми займемось у наступному параграфі. Кратність виродження

$$g = \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l 1 = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2.$$

Основному станові відповідає такий набір квантових чисел:

$$n = 1, \quad l = 0, \quad m = 0,$$

а хвильова функція

$$\psi_{1,0,0}(\mathbf{r}) = Y_{0,0}(\theta, \varphi) R_{1,0}(r),$$

після простих підстановок цих чисел у загальні вирази

$$\psi_{1,0,0}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-\rho}.$$

Відповідно енергія основного стану

$$E_1 = -\frac{me^4}{2\hbar^2}.$$

Наступний, 4-кратно вироджений, збуджений стан характеризується такими квантовими числами:

$$n = 2, \quad l = 0, \quad m = 0;$$

$$n = 2, \quad l = 1, \quad m = 0, \pm 1.$$

Енергії

$$E_2 = -\frac{me^4}{8\hbar^2}$$

відповідають чотири хвильові функції:

$$\psi_{2,0,0}(\mathbf{r}) = Y_{0,0}(\theta, \varphi) R_{2,0}(r),$$

$$\psi_{2,1,0}(\mathbf{r}) = Y_{1,0}(\theta, \varphi) R_{2,1}(r),$$

$$\psi_{2,1,1}(\mathbf{r}) = Y_{1,1}(\theta, \varphi) R_{2,1}(r),$$

$$\psi_{2,1,-1}(\mathbf{r}) = Y_{1,-1}(\theta, \varphi) R_{2,1}(r).$$

Кутові функції виписувались раніше:

$$Y_{0,0}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad Y_{1,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta,$$

$$Y_{1,\pm 1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{\pm i\varphi} \sin \theta.$$

Радіальні функції отримуємо із загального виразу для  $R_{n,l}(r)$ :

$$R_{2,0}(r) = \frac{1}{\sqrt{2a_B^3}} (1 - \rho/2) e^{-\rho/2},$$

$$R_{2,1}(r) = \frac{1}{\sqrt{6a_B^3}} (\rho/2) e^{-\rho/2}.$$

Для головного квантового числа  $n = 3$ :

$$R_{3,0}(r) = \frac{2}{81\sqrt{3}a_B^3} (27 - 18\rho + 2\rho^2) e^{-\rho/3},$$

$$R_{3,1}(r) = \frac{4}{81\sqrt{6}a_B^3} (6\rho - \rho^2) e^{-\rho/3},$$

$$R_{3,2}(r) = \frac{4}{81\sqrt{30}a_B^3} \rho^2 e^{-\rho/3}.$$

Радіальні функції  $R_{n,l}(r)$  визначають густину ймовірності  $4\pi r^2 R_{n,l}^2(r)$  розподілу “електронної хмари” вздовж радіуса  $r$ . Наприклад, для основного стану густина ймовірності

$$r^2 R_{1,0}^2 = \frac{4r^2}{a_B^3} e^{-2r/a_B}$$

має максимальне значення при  $r = a_B$ . Це означає, що найбільш імовірне значення відстані, на якій в атомі водню знаходиться електрон в основному стані, дорівнює борівському радіусу. Отже, величина  $a_B \simeq 0.529 \text{ \AA}$  дає прикидочні розміри атома. Функції збуджених станів мають більше число максимумів, а отже, є більше значень найімовірніших відстаней електрона від ядра. Це відповідає класичним уявленням про орбіти в проблемі Кеплера.

Стани з різними значеннями орбітального квантового числа  $l$  позначають спеціальними символами:  $s$ -стан відповідає  $l = 0$ ;  $p$ -стан —  $l = 1$ ,  $d$ -стан —  $l = 2$ ;  $f$ -стан —  $l = 3$ . Ці позначення походять від характеристики серій спектральних ліній, що “висвітчуються” атомами при переході з цих станів на інші. А саме, символи  $s, p, d, f$  — це перші літери англійських слів sharp, principal, diffuse, fundamental, тобто “різка”, “головна”, “розмита”, “фундаментальна” серії. Далі нумерація станів (для  $l > 3$ ) йде за латинським алфавітом:  $g, h, \dots$ . Отже, стан  $\psi_{1,0,0}$  позначають як  $|1s\rangle$ , це означає, що  $n = 1$ , а  $l = 0$ . При  $n = 2$  маємо стани  $|2s\rangle$  та  $|2p\rangle$ , причому останніх є три, відповідно до  $m = 0, \pm 1$ .

На рис. 42 зображені енергетичні рівні атома водню, а також переходи для спектральних серій Лаймана, Бальмера та загальноприйняті назви спектральних ліній, таких як  $H_\alpha$  та  $H_\beta$ . Лінія  $H_\beta$ , яка є реперною лінією, відповідає частоті переходу  $\omega = (E_4 - E_2)/\hbar$ .

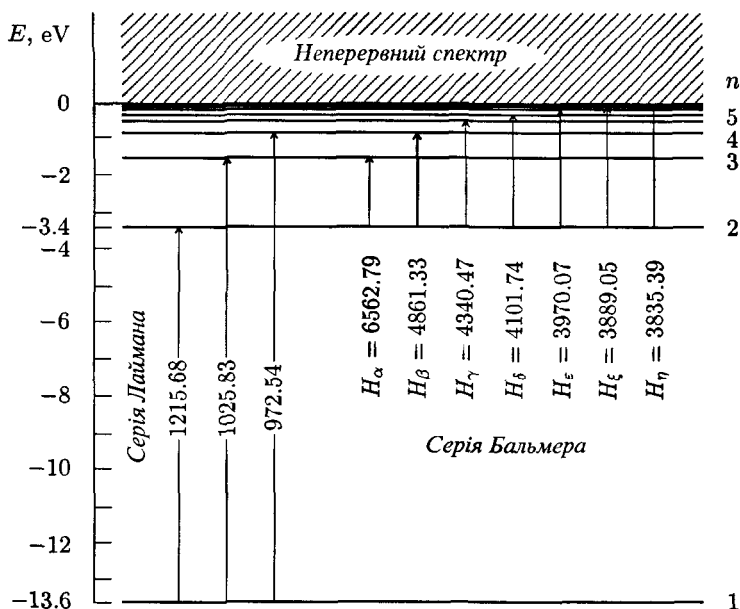


Рис. 42. Енергетичні рівні атома водню. Числа біля ліній, що з'єднують рівні, — довжини хвиль світла в ангстремах, яке випромінює або поглинає атом при переході електрона між цими рівнями.

Цікаво дослідити також кутовий розподіл електронної густини. Стани з  $l = 0$ , тобто  $s$ -стани характеризуються сферично-симетричним розподілом, оскільки функція  $|Y_{0,0}(\theta, \varphi)|^2 = 1/4\pi$  не залежить від кутів (див. рис. 43). Для  $p$ -станів маємо кутовий розподіл, який залежить від полярного кута  $\theta$ . Два можливих випадки з  $m = 0$  та  $m = \pm 1$  цієї залежності теж зображені на рис. 43.

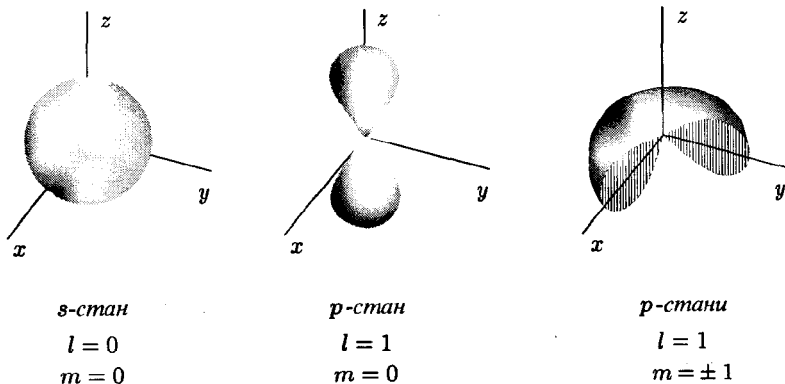


Рис. 43. Кутовий розподіл електронної густини в атомі для різних станів.

Зазначимо, що такий розподіл за кутами є характерним не лише для атома водню, а для будь-якого атома з центрально-симетричним потенціалом. Коли атоми вступають у хімічний зв'язок, то енергія молекулярної системи може набувати мінімально можливого значення і при інших кутових розподілах, хвильові функції яких є лінійними комбінаціями сферичних функцій і які, згідно з принципом суперпозиції, також можуть існувати. Наприклад, утворимо з трьох функцій  $p$ -стану три нові нормовані хвильові функції:

$$|p_x\rangle = \frac{Y_{1,-1}(\theta, \varphi) - Y_{1,1}(\theta, \varphi)}{\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi,$$

$$|p_y\rangle = -\frac{Y_{1,-1}(\theta, \varphi) + Y_{1,1}(\theta, \varphi)}{i\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi,$$

$$|p_z\rangle = Y_{1,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta.$$

Ці так звані  $p$ -орбіталі цікаві тим, що максимумами густини ймовірності, як бачимо, орієнтовані вздовж осей  $x, y, z$  (що й відби-

то в позначеннях). Звідси впливає просторова напрямленість хвильового зв'язку.

Тепер коротко зупинимось на хвильових функціях водневої задачі для неперервних значень енергії, тобто розглядаємо не зв'язаний рух електрона. Це відповідає в класичному випадку рухові по гіперболічних та параболічних траєкторіях. Енергія набуває неперервний ряд значень

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m},$$

де  $k$  — хвильовий вектор. Радіальну функцію для неперервного спектра, як уже відзначалось у § 36, записуємо так:

$$R(r) = e^{\pm i r \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}} r^l w,$$

причому функція  $w$  задовольняє те ж рівняння, що й функція  $u$  для дискретного спектра. Однак тепер  $w$  вже не є поліномом, а зображається степеневим рядом, який не обривається. Зауважимо, що ці функції є аналітично спорідненими. Справді, якщо розглянути задачу в попередніх позначеннях, то число  $n$  тепер є чисто уявним,

$$n = \frac{1}{\sqrt{\epsilon}} = \frac{1}{\sqrt{-E / \frac{me^4}{2\hbar^2}}} = \frac{1}{i\sqrt{E / \frac{me^4}{2\hbar^2}}} = \frac{1}{ika_B},$$

і змінна  $x = 2\rho/n = 2ikr a_B$ . Тому  $w$  можна зобразити безмежним рядом із коефіцієнтами  $a_k$ , які пов'язані тими ж рекурентними співвідношеннями, що й для дискретного спектра, лише із заміною  $n$  на  $-i/ka_B$  та  $x$  на  $2ikr a_B$ . Ми не будемо детальніше зупинятися на властивостях хвильової функції неперервного спектра. Укажемо лише на те, що остаточні результати, отримані для дискретного спектра, зокрема для матричних елементів операторів, можна аналітично продовжувати на випадок неперервного спектра, використовуючи ці заміни.

**Приклад 1. Середні в теорії атома водню.** Використовуючи теорему, доведену в прикладі до §17, про те, що

$$\left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right\rangle = \frac{\partial \langle \hat{H} \rangle}{\partial \lambda},$$



де  $\lambda$  — деякий параметр, від якого залежить гамільтоніан  $\hat{H}$ , знайдемо середні значення кінетичної енергії, а також величини  $\langle 1/r \rangle$  і  $\langle 1/r^2 \rangle$  для електрона в атомі водню:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{e^2}{r}.$$

Якщо покласти  $\lambda = m$ , то з теореми випливає, що середнє значення кінетичної енергії

$$\left\langle \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} \right\rangle = -m \frac{dE}{dm},$$

де повна енергія

$$E = \langle \hat{H} \rangle = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2},$$

$n$  — головне квантове число. Отже,

$$\left\langle \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} \right\rangle = \frac{me^4}{2\hbar^2 n^2}.$$

Далі при  $\lambda = e^2$  маємо

$$-\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{dE}{de^2}$$

або

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{1}{n^2 a_B}.$$

Для обчислення  $\langle 1/r^2 \rangle$  скористаємось тим, що наш гамільтоніан для радіального рівняння Шрединґера (див. §36) має вигляд:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{e^2}{r}.$$

Вибиремо в ролі параметра  $\lambda$  орбітальне квантове число  $l$ . Отже,  $\lambda = l$  і наша теорема дає

$$\left\langle \frac{\hbar^2}{2m} \frac{2l+1}{r^2} \right\rangle = \frac{dE}{dl}.$$

Нагадаємо, що головне квантове число  $n = n_r + l + 1$ , де  $n_r$  — радіальне квантове число. Тому  $dE/dl = me^4/\hbar^2 n^3$ . У результаті отримуємо:

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{1}{a_B^2 n^3 (l + 1/2)}.$$

Середнє значення відцентрової енергії

$$\left\langle \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right\rangle = \frac{me^4}{2\hbar^2} \frac{l(l+1)}{n^3 (l + 1/2)}.$$

Різниця між середнім значенням повної кінетичної енергії та енергією відцентрового руху дає середнє значення кінетичної енергії радіального руху:

$$\left\langle \frac{\hat{p}^2}{2m} \right\rangle = \left\langle -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r \right\rangle = \frac{me^4}{2\hbar^2 n^2} \left[ 1 - \frac{l(l+1)}{n(l+1/2)} \right],$$

де

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r$$

— оператор радіальної компоненти імпульсу.

**Приклад 2.** Середні значення  $\langle r^k \rangle$  для атома водню. Запишемо гамільтоніан задачі в такому вигляді:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2mr^2} - \frac{\alpha}{r},$$

де

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

— оператор радіальної компоненти імпульсу,  $\hat{\mathbf{L}}^2$  — квадрат оператора орбітального моменту кількості руху,  $\alpha = e^2$ . Очевидно

$$[r, \hat{p}] = i\hbar,$$

$$\hat{r} = \frac{[r, \hat{H}]}{i\hbar} = \frac{[r, \hat{p}^2]}{2mi\hbar} = \frac{\hat{p}}{m},$$

$$\hat{p} = \frac{[\hat{p}, \hat{H}]}{i\hbar} = \frac{1}{i\hbar} \left[ \hat{p}, \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2mr^2} - \frac{\alpha}{r} \right] = \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{mr^3} - \frac{\alpha}{r^2}.$$

Для будь-якого оператора  $\hat{f}$ , незалежного явно від часу, виконується рівність

$$\langle \hat{f} \rangle = \frac{\langle [\hat{f}, \hat{H}] \rangle}{i\hbar} = 0,$$

де усереднення відбувається за стаціонарними станами  $\langle \dots \rangle = \langle n | (\dots) | n \rangle$ . Використаємо цю рівність для обчислення середніх значень від степенів модуля радіус-вектора.

Нехай  $\hat{f} = \hat{p}r$ . Далі з  $\langle \hat{f} \rangle = 0$  маємо

$$\langle \hat{p}r \rangle + \langle \hat{p}\hat{r} \rangle = 0,$$

$$\langle \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{mr^2} \rangle - \langle \frac{\alpha}{r} \rangle + \langle \frac{\hat{p}^2}{m} \rangle = 0,$$

$$\langle \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{mr^2} \rangle - \langle \frac{\alpha}{r} \rangle + 2 \langle \left( \hat{H} - \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2mr^2} + \frac{\alpha}{r} \right) \rangle = 0.$$

Звідси

$$2\langle \hat{H} \rangle + \langle \frac{\alpha}{r} \rangle = 0$$

або

$$2E_n + \alpha \langle \frac{1}{r} \rangle = 0.$$

Ця рівність відома як теорема віріалу. Оскільки повна енергія  $E_n = -m\alpha^2/2\hbar^2n^2$ ,  $n = 1, 2, \dots$ , то

$$\langle \frac{1}{r} \rangle = \frac{1}{a_B n^2}.$$

Нехай  $\hat{f} = r\hat{p}r$ . Тепер  $\langle \hat{f} \rangle = 0$  дає:

$$\langle \hat{r}\hat{p}r \rangle + \langle r\hat{p}\hat{r} \rangle + \langle r\hat{p}\hat{r} \rangle = 0,$$

$$\langle \frac{\hat{p}^2}{m} r \rangle + \langle r \left( \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{mr^3} - \frac{\alpha}{r^2} \right) r \rangle + \langle r \frac{\hat{p}^2}{m} \rangle = 0,$$

$$2\left\langle\left(\hat{H}-\frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2mr^2}+\frac{\alpha}{r}\right)r\right\rangle+\left\langle\frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{mr}-\alpha\right\rangle+2\left\langle r\left(\hat{H}-\frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2mr^2}+\frac{\alpha}{r}\right)\right\rangle=0,$$

$$4E_n\langle r\rangle+3\alpha-\left\langle\frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{mr}\right\rangle=0,$$

$$\langle r\rangle=-\frac{3\alpha-\langle\hat{\mathbf{L}}^2/mr\rangle}{4E_n}.$$

Ураховуючи середнє значення енергії, квадрата моменту імпульсу і  $\langle 1/r\rangle$ , знаходимо

$$\langle r\rangle=\frac{3\alpha-\hbar^2l(l+1)/ma_Bn^2}{2m\alpha^2/\hbar^2n^2}.$$

Остаточнo

$$\langle r\rangle=\frac{a_B}{2}[3n^2-l(l+1)].$$

Нехай тепер  $\hat{f}=\hat{p}$ . З  $\langle\hat{p}\rangle=0$  знаходимо

$$\left\langle\frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{mr^3}-\frac{\alpha}{r^2}\right\rangle=0,$$

$$\frac{\hbar^2l(l+1)}{m}\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle=\left\langle\frac{\alpha}{r^2}\right\rangle.$$

Таким чином,

$$\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle=\left\langle\frac{1}{r^2}\right\rangle\frac{1}{a_Bl(l+1)},$$

а з використанням виразу для  $\langle 1/r^2\rangle$  з попереднього прикладу в результаті маємо:

$$\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle=\frac{1}{a_B^3n^3l(l+1)(l+1/2)}.$$

### § 38. Атом водню. Інтеграл руху Лапласа-Рунге-Ленца

Так зване випадкове виродження енергетичних рівнів частинки, що рухається в полі кулонівського потенціалу, вказує на існування додаткового інтеграла руху, специфічного для цього поля. Щоб його виявити, почнемо розгляд на основі класичних рівнянь із наступним узагальненням на квантовий випадок<sup>3</sup>.

Запишемо рівняння руху Ньютона для частинки масою  $m$ , що рухається в полі центральної сили з потенціалом  $U = U(r)$ :

$$m\dot{\mathbf{v}} = -\frac{\mathbf{r}}{r} \frac{dU}{dr}.$$

Помножимо це рівняння векторно справа на момент кількості руху  $\mathbf{L} = [\mathbf{r}\mathbf{p}] = m[\mathbf{r}\mathbf{v}]$ ,

$$[\dot{\mathbf{v}}\mathbf{L}] = -\frac{1}{r} \frac{dU}{dr} [\mathbf{r}[\mathbf{r}\mathbf{v}]].$$

<sup>3</sup>Закон обернених квадратів для центральної сили є, можливо, одним із найпростіших прикладів фізичних взаємодій. Як закон Ньютона для гравітуючих мас, так і закон Кулона для нерухомих зарядів були винайдені на підставі експериментальних спостережень. Іммануїл Кант (1724–1804) зрозумів, що закон обернених квадратів є наслідком тривимірності нашого простору. Справді, у  $D$ -вимірному просторі силові лінії поля, джерелом яких є заряд або гравітуюча маса, зі збільшенням відстані від джерела розподіляються на чим раз більшу поверхню сфери радіуса  $r$ . Площа сфери зростає як  $r^{D-1}$ , а отже, густина силових ліній, що проходять через поверхню сфери, і сама сила, спадають як  $1/r^{D-1}$ . Відповідне спадання для потенціалу поля визначається законом  $1/r^{D-2}$ .

Для існування стійких орбіт, наприклад, планет, що рухаються навколо зірок або (класичною мовою) електронних орбіт в атомі, необхідно, щоб відцентровий потенціал  $\sim 1/r^2$  спадав із відстанню швидше, ніж потенціал поля  $1/r^{D-2}$ . В іншому випадку рух буде нестійким і будемо мати або падіння тіл на центр, або віддалення їх на безмежність. Отже, для існування зв'язаних станів необхідно, щоб  $2 > D - 2$ , тобто  $D < 4$ . Якщо вимірність простору є більшою, ніж три, то в ньому не можуть існувати ні атоми, ні планетарні системи, ні зірки, ні галактики. У випадку, коли вимірність простору є меншою від трьох, то в ньому не існує вільного руху тіл: для  $D = 1$  потенціал зростає пропорційно до  $r$ , а при  $D = 2$  маємо потенціал  $\sim \ln r$ . В обох випадках силовий центр, урешті-решт, притягне на себе пробне тіло.

Отже, лише у випадку  $D = 3$  можуть бути як зв'язані стани, так і вільний рух частинок, що дозволяє утворюватись і розпадатись складним структурам на атомному рівні та в макросвіті.

Саме завдяки цьому й існують такі свідки нашого Світу, як ми з Вами. В інших Світах, для яких Природа пробувала "легалізувати" інші компактифіковані вимірності простору, таких свідків немає.

Розпишемо подвійний векторний добуток і нагадаємо, що  $\mathbf{L}$  є інтегралом руху в центрально-симетричному полі,  $\dot{\mathbf{L}} = 0$ :

$$\frac{d}{dt}[\mathbf{vL}] = -\frac{1}{r} \frac{dU}{dr} (\mathbf{r}(\mathbf{rv}) - \mathbf{vr}^2).$$

Далі

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\mathbf{r}}{r} \right) = \frac{\mathbf{v}}{r} - \frac{\mathbf{r}}{r^2} \frac{dr}{dt} = \frac{\mathbf{v}}{r} - \frac{\mathbf{r}(\mathbf{rv})}{r^3},$$

тому

$$\frac{d}{dt}[\mathbf{vL}] = \frac{1}{r} \frac{dU}{dr} r^3 \frac{d}{dt} \left( \frac{\mathbf{r}}{r} \right),$$

або

$$\frac{d}{dt}[\mathbf{vL}] - r^2 \frac{dU}{dr} \frac{d}{dt} \left( \frac{\mathbf{r}}{r} \right) = 0.$$

Перед нами несподівано виникла можливість отримати якісно новий нетривіальний інтеграл руху. Справді, якщо поле таке, що

$$-r^2 \frac{dU}{dr} = \alpha = \text{const},$$

тобто потенціал

$$U = \frac{\alpha}{r}$$

є кулонівським, то

$$\frac{d}{dt} \left( [\mathbf{vL}] + \alpha \frac{\mathbf{r}}{r} \right) = 0.$$

Таким чином, вектор

$$\mathbf{A} = [\mathbf{vL}] + \alpha \frac{\mathbf{r}}{r}$$

є інтегралом руху,  $\dot{\mathbf{A}} = 0$ . Цей вектор був відомий ще П. С. Лапласові (1829 р.), а пізніше його досліджували К. Рунге (1919 р.) та В. Ленц (1924 р.). Маючи в розпорядженні цей інтеграл руху, легко знайти траєкторію частинки. Помноживши його скалярно на радіус-вектор, маємо

$$(\mathbf{rA}) = \frac{1}{m} (\mathbf{r}[\mathbf{pL}]) + \alpha \frac{(\mathbf{rr})}{r}.$$

Циклічно переставляючи вектори в мішаному добутку, отримаємо

$$r A \cos \varphi = \frac{L^2}{m} + \alpha r,$$

де кут  $\varphi$  — це кут між радіус-вектором  $r$  і сталим напрямком, який задає вектор  $\mathbf{A}$ . Звідси знаходимо рівняння траєкторії

$$r = \frac{L^2/m}{-\alpha + A \cos \varphi},$$

яка є конічним перерізом. Знайдемо зв'язок модуля вектора  $\mathbf{A}$  з повною енергією  $E$ . Піднесемо вектор  $\mathbf{A}$  до квадрата:

$$\begin{aligned} A^2 &= \left( \frac{[\mathbf{pL}]}{m} + \frac{\alpha \mathbf{r}}{r} \right)^2 = \frac{([\mathbf{pL}][\mathbf{pL}])}{m^2} + \alpha^2 + 2\alpha \frac{(\mathbf{r}[\mathbf{pL}])}{rm} \\ &= \frac{\mathbf{p}}{m^2} (\mathbf{p}L^2 - \mathbf{L}(\mathbf{pL})) + \alpha^2 + 2\frac{\alpha}{r} \frac{L^2}{m}. \end{aligned}$$

Ураховуючи, що  $(\mathbf{pL}) = 0$ , маємо

$$A^2 = \frac{2L^2}{m} \left( \frac{p^2}{2m} + \frac{\alpha}{r} \right) + \alpha^2,$$

тобто

$$A^2 = \frac{2L^2}{m} H + \alpha^2,$$

де  $H = p^2/2m + \alpha/r$  — це класичний гамільтоніан. Отже,

$$A = \sqrt{\alpha^2 + \frac{2L^2}{m} E}.$$

Тепер рівняння траєкторії для  $\alpha < 0$  запишемо в канонічній формі:

$$r = \frac{p}{1 + \epsilon \cos \varphi},$$

де параметр  $p = L^2/m|\alpha|$ , а ексцентриситет  $\epsilon = \sqrt{1 + 2L^2 E/m\alpha^2}$ .

Перейдемо тепер до квантовомеханічного опису. Оператор, що відповідає величині  $\mathbf{A}$ , знаходимо, симетризуючи доданок із векторним добутком і беручи півсуму:

$$\hat{\mathbf{A}} = \frac{1}{2m} \left( [\hat{\mathbf{p}}\hat{\mathbf{L}}] - [\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{p}}] \right) + \alpha \frac{\mathbf{r}}{r}.$$

Нагадаємо, що, міняючи місцями вектори у векторному добутку, ми змінюємо знак. Величина  $A$  є інтегралом руху і у квантовому випадку

$$\hat{\mathbf{A}}\hat{H} - \hat{H}\hat{\mathbf{A}} = 0.$$

Неважко переконатись, що існують такі операторні рівності:

$$\hat{A}^2 = \alpha^2 + \frac{2}{m} \left( \hat{L}^2 + \hbar^2 \right) \hat{H},$$

$$[\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{A}}] = -\frac{2i\hbar}{m} \hat{\mathbf{L}}\hat{H},$$

$$(\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{L}}) = (\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{A}}) = 0.$$

Уведемо до розгляду оператор

$$\hat{\mathbf{M}} = \left( -\frac{2}{m} \hat{H} \right)^{-1/2} \hat{\mathbf{A}},$$

для якого маємо

$$[\hat{\mathbf{M}}\hat{\mathbf{M}}] = i\hbar\hat{\mathbf{L}}.$$

Нагадаємо також, що

$$[\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{L}}] = i\hbar\hat{\mathbf{L}}.$$

Далі введемо такі оператори:

$$\hat{\mathbf{J}} = \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{M}}),$$

$$\hat{\mathbf{S}} = \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{L}} - \hat{\mathbf{M}}).$$

Вони мають властивості операторів моменту кількості руху, тобто їхні переставні співвідношення є такими:

$$[\hat{\mathbf{J}}\hat{\mathbf{J}}] = i\hbar\hat{\mathbf{J}},$$



$$[\hat{S}\hat{S}] = i\hbar\hat{S}.$$

Крім того,

$$(\hat{L}\hat{M}) = (\hat{M}\hat{L}) = 0,$$

тому компоненти оператора  $\hat{J}$  з компонентами оператора  $\hat{S}$  комутують. Далі

$$\hat{A}^2 = -\frac{2}{m}\hat{M}^2\hat{H}$$

і перша операторна рівність тепер має вигляд

$$0 = \alpha^2 + \frac{2}{m}(\hat{L}^2 + \hat{M}^2 + \hbar^2)\hat{H}$$

або з врахуванням того, що

$$\hat{J}^2 = \frac{1}{4}(\hat{L}^2 + \hat{M}^2),$$

маємо

$$0 = \alpha^2 + \frac{2}{m}(4\hat{J}^2 + \hbar^2)\hat{H}.$$

За своїм означенням  $\hat{J}$  та його “квадрат моменту кількості руху”  $\hat{J}^2$  комутують з гамільтоніаном  $\hat{H}$ . Отже, вони мають спільну систему власних функцій, тому записуємо цю рівність у зображенні, де обидва оператори є діагональними

$$0 = \alpha^2 + \frac{2}{m}[4\hbar^2 j(j+1) + \hbar^2]E,$$

число  $j = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots$  Перепишемо цю рівність:

$$E = -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2} \frac{1}{(2j+1)^2}.$$

Уведемо квантове число  $n = 2j + 1$ , яке набуває значення  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Тепер

$$E_n = -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2 n^2}.$$

Ми отримали формулу Бора,  $\alpha = -Ze^2$ . Цей операторний (матричний) метод знаходження рівнів енергії електрона в атомі водню в 1926 році запропонував В. Паулі, який за декілька місяців перед Е. Шредингером знайшов вираз для  $E_n$ .

### Відступ.

Відзначимо ще один надзвичайно цікавий факт, пов'язаний із задачею про рух частинки в кулонівському полі. Якщо в стаціонарному рівнянні Шредингера для вільної частинки зробити перетворення за правилом так званої стереографічної проєкції, то отримаємо рівняння для чотиривимірної сферичної функції в імпульсному зображенні, яка залежить від трьох кутів. Причому це рівняння збігається з рівнянням Шредингера для частинки в кулонівському полі. Іншими словами, виявляється, що рівняння Шредингера для електрона в атомі водню є еквівалентним кутовій частині рівняння Лапласа в 4-вимірному імпульсному просторі без введення будь-якого силового поля і, узагалі, будь-яких фізичних констант. Саме тому кулонівський потенціал виявляє додаткову симетрію, що породжує додатковий інтеграл руху, і як наслідок маємо "випадкове" виродження енергетичних рівнів електрона в атомі водню за орбітальним квантовим числом.

Отже, рух частинки в кулонівському полі можна трактувати як рух вільної частинки з в'язями, тобто як рух по сфері в 4-вимірному просторі. Така геометризація кулонівської взаємодії відповідає концепції геометризації будь-яких взаємодій, як це є, зокрема, у загальній теорії відносності Айнштейна-Гільберта. Можливість об'єднання в цьому дусі всіх фундаментальних взаємодій проілюстрував у 1921 році Т. Калуца. На підставі гіпотези про те, що наш Світ — це викривлений 5-вимірний простір-час, він об'єднав загальну теорію відносності й теорію електромагнітного поля Максвелла. Одне з пояснень неспостережуваності п'ятого виміру, його компактифікація — надзвичайно малі масштаби (порядку планківської довжини  $(\hbar G/c^3)^{1/2} \sim 10^{-33}$  см) у порівнянні з тими масштабами, що ми спостерігаємо на атомному та ядерному рівнях.

## ГЛАВА VIII

### ТЕОРІЯ ЗБУРЕНЬ

#### § 39. Стационарна теорія збурень. Невироджений випадок

До цього часу ми розглядали переважно задачі, що мають точний розв'язок, як наприклад, задачі про гармонічний осцилятор або атом водню. В більшості задач квантової механіки таких простих розв'язків не існує. Тому було створено цілу низку наближених методів розв'язку рівняння Шрединґера як стаціонарного, так і нестаціонарного. Причому в багатьох випадках є можливість наближено звести вихідну задачу з гамільтоніаном  $\hat{H}$  до простішої, гамільтоніан якої  $\hat{H}_0$  дозволяє отримати точний розв'язок. Якщо  $\hat{H}$  та  $\hat{H}_0$  не сильно різняться, тобто якщо відповідні власні значення є достатньо близькими, то систему з гамільтоніаном  $\hat{H}_0$  розглядаємо як опорну (систему відліку), що є нульовим наближенням до вихідної. Отже, нехай гамільтоніан

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V},$$

де оператор  $\hat{V}$  називають оператором збурення. Саме цей оператор “відхилення”  $\hat{H}$  від  $\hat{H}_0$  вносить збурення в гамільтоніан системи відліку. Якщо  $\hat{V}$ , як і  $\hat{H}_0$ , не залежить від часу  $t$ , то наближений метод розв'язку задачі на власні значення та власні функції для  $\hat{H}$  має назву стаціонарної теорії збурень. Якщо  $\hat{V}$  залежить від часу, то задача знаходження хвильових функцій для будь-якого моменту  $t$  називається нестаціонарною теорією збурень. Є, однак, клас задач, для яких прості методи теорії збурень не працюють: збурення не є малим. У цих випадках вдаються до таких підходів, як варіаційний принцип або знаходять “несподівані” малі параметри, а це, як ми побачимо далі на конкретних прикладах, — уже мистецтво.

Отже, нехай ми маємо систему з гамільтоніаном  $\hat{H}_0$ , для якої відомі власні значення  $E_n^{(0)}$  та власні функції  $\psi_n^{(0)}$ . Іншими словами, рівняння

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}$$

вважається розв'язаним. Необхідно знайти власні значення  $E_n$  та власні функції  $\psi_n$  гамільтоніана  $\hat{H}$ , тобто розв'язати стаціонарне рівняння Шредингера

$$\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n.$$

Уведемо для зручності параметр вмикання взаємодії  $\lambda$ :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V},$$

причому  $0 \leq \lambda \leq 1$ . При  $\lambda = 0$  маємо “нульову” задачу, а при  $\lambda = 1$  — вихідну. Таким чином, маємо рівняння

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}) \psi_n = E_n \psi_n.$$

Оскільки система функцій  $\psi_m^{(0)}$  є повною, то розкладемо невідому функцію  $\psi_n$  у ряд

$$\psi_n = \sum_m C_{mn} \psi_m^{(0)}.$$

Тепер вихідне рівняння Шредингера набуває вигляду

$$\sum_m C_{mn} (\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}) \psi_m^{(0)} = E_n \sum_m C_{mn} \psi_m^{(0)}.$$

Домножимо це рівняння зліва на хвильову функцію  $\psi_{n'}^{(0)*}$  та проінтегруємо за змінними  $q$ , від яких залежать хвильові функції:

$$\sum_m C_{mn} (E_m^{(0)} \delta_{n'm} + \lambda V_{n'm}) = E_n \sum_m C_{mn} \delta_{n'm},$$

де матричний елемент оператора збурення

$$V_{n'm} = \int \psi_{n'}^{(0)*} \hat{V} \psi_m^{(0)} dq.$$

Ми використали тут те, що  $\psi_m^{(0)}$  є ортонормованою системою функцій та власними функціями оператора  $\hat{H}_0$ . Перепишемо це рівняння так:

$$\left(E_n - E_{n'}^{(0)}\right) C_{n'n} = \lambda \sum_m C_{mn} V_{n'm}.$$

Будемо вважати, по-перше, що збурення є малим, а по-друге, що величини  $C_{mn}$  і  $E_n$  є аналітичними функціями параметра  $\lambda$ . Ці умови є достатньо жорсткими, і вони обмежують коло цікавих фізичних задач, залишаючи поза розглядом, наприклад, такі моделі, у яких залежність енергії від параметра вмикання взаємодії має вигляд  $\lambda \ln \lambda$  (енергія електронного газу) або  $e^{-1/\lambda}$  (проблема надпровідності). Отже, приймаємо, що

$$C_{mn} = C_{mn}^{(0)} + \lambda C_{mn}^{(1)} + \lambda^2 C_{mn}^{(2)} + \dots,$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots,$$

причому очевидно

$$C_{mn}^{(0)} = \delta_{mn},$$

тому що при  $\lambda = 0$  з виразу

$$\psi_n = \sum_m C_{mn} \psi_m^{(0)}$$

ми повинні отримати  $\psi_n = \psi_n^{(0)}$ . Величини  $E_n^{(1)}$ ,  $E_n^{(2)}$ , ... називають відповідно першою поправкою, другою поправкою і т.д. до енергії  $E_n^{(0)}$ . Тепер маємо

$$\begin{aligned} & \left(E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots\right) \left(\delta_{n'n} + \lambda C_{n'n}^{(1)} + \lambda^2 C_{n'n}^{(2)} + \dots\right) \\ &= \lambda \sum_m \left(\delta_{mn} + \lambda C_{mn}^{(1)} + \dots\right) V_{n'm}. \end{aligned}$$

Для того, щоб ця рівність виконувалась при будь-яких значеннях величини  $\lambda$ , необхідно, щоб коефіцієнти при однакових степенях  $\lambda$  у лівій і правій частинах цього рівняння збігалися. Прирів-

нюючи ці коефіцієнти при  $\lambda$  у нульовому степені ( $\lambda^0 = 1$ ), отримуємо рівняння

$$\left(E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}\right) \delta_{n'n} = 0,$$

яке задовольняється при  $n = n'$  і при  $n \neq n'$ .

Привірюємо тепер коефіцієнти при  $\lambda$  у першому степені:

$$\left(E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}\right) C_{n'n}^{(1)} + E_n^{(1)} \delta_{n'n} = V_{n'n}.$$

Нехай  $n' = n$ , тоді

$$E_n^{(1)} = V_{nn}.$$

Ми знайшли першу поправку до енергії, яка дорівнює діагональному матричному елементові оператора збурення, розрахованого на хвильових функціях “нульової” задачі. При  $n' \neq n$  отримуємо

$$C_{n'n}^{(1)} = \frac{V_{n'n}}{E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}}.$$

Нам залишилось розрахувати в цьому наближенні ще величину  $C_{nn}^{(1)}$ . Знайдемо її з умови нормування хвильової функції. Маємо

$$\psi_n = \sum_m C_{mn} \psi_m^{(0)} = C_{nn} \psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} C_{mn} \psi_m^{(0)}$$

або в першому наближенні

$$\psi_n = \left[1 + \lambda C_{nn}^{(1)}\right] \psi_n^{(0)} + \lambda \sum_{m \neq n} C_{mn}^{(1)} \psi_m^{(0)}.$$

Тепер з умови

$$\int |\psi_n|^2 dq = 1$$

знаходимо

$$|1 + \lambda C_{nn}^{(1)}|^2 = 1.$$

Будемо вважати величину  $C_{nn}^{(1)}$  дійсною, і в наближенні, що розглядається, отримуємо

$$C_{nn}^{(1)} = 0.$$

Отже, у першому наближенні при  $\lambda = 1$  знаходимо

$$E_n = E_n^{(0)} + V_{nn},$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}.$$

Переходимо до другого наближення. Прирівнюємо коефіцієнти при  $\lambda^2$ :

$$\left(E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}\right) C_{n'n}^{(2)} + E_n^{(1)} C_{n'n}^{(1)} + E_n^{(2)} \delta_{n'n} = \sum_m C_{mn}^{(1)} V_{n'm}.$$

Звідси при  $n = n'$  маємо

$$E_n^{(2)} = \sum_m C_{mn}^{(1)} V_{nm},$$

або з урахуванням явного виразу для  $C_{mn}^{(1)}$  енергія

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

Взявши до уваги умови ермітовості для оператора збурення  $V_{mn}^* = V_{nm}$ , остаточно отримуємо:

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

Таким чином, повна енергія при  $\lambda = 1$

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)}.$$

Якщо  $n = 0$ , тобто для основного стану, друга поправка

$$E_0^{(2)} = \sum_{m \neq 0} \frac{|V_{m0}|^2}{E_0^{(0)} - E_m^{(0)}}.$$

Оскільки за означенням  $E_0^{(0)} - E_m^{(0)} < 0$ , то  $E_0^{(2)} < 0$ , тобто друга поправка до енергії основного стану завжди є від'ємною. Саме це є причиною того, що опосередкована енергія взаємодії між двома частинками через третю має притягувальний характер (сили Ван дер Ваальса, електронні куперівські пари в надпровіднику).

Знайдемо тепер другу поправку до коефіцієнтів розкладу хвильової функції. Нехай  $n \neq n'$ , і з нашого рівняння знаходимо

$$C_{n'n}^{(2)} = -\frac{V_{nn}V_{n'n}}{\left(E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}\right)^2} + \sum_{m \neq n} \frac{V_{mn}V_{n'm}}{\left(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}\right)\left(E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}\right)}.$$

Діагональний елемент, як і в першому наближенні, знаходимо з умови нормування. Отже,

$$\psi_n = \left(1 + \lambda^2 C_{nn}^{(2)}\right) \psi_n^{(0)} + \lambda \sum_{m \neq n} C_{mn}^{(1)} \psi_m^{(0)} + \lambda^2 \sum_{m \neq n} C_{mn}^{(2)} \psi_m^{(0)}.$$

Тепер з умови

$$\int |\psi_n|^2 dq = 1$$

з точністю до другого наближення знаходимо

$$1 = \left|1 + \lambda^2 C_{nn}^{(2)}\right|^2 + \lambda^2 \sum_{m \neq n} \sum_{m' \neq n} C_{mn}^{(1)*} C_{m'n}^{(1)} \delta_{m'm}$$

або в цьому ж наближенні, приймаючи  $C_{nn}^{(2)}$  величиною дійсною, маємо

$$2C_{nn}^{(2)} + \sum_{m \neq n} C_{mn}^{(1)*} C_{mn}^{(1)} = 0.$$

Звідси остаточно

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

Умови застосовності розглянутої теорії збурень можна побачити з самих виразів для поправок. Поправки до хвильової функції повинні бути малими. З умови  $|C_{mn}^{(1)}| \ll 1$  знаходимо в явному вигляді умову застосовності теорії збурень

$$\left| \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right| \ll 1$$

або

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



Таким чином, матричні елементи оператора збурення повинні бути малими в порівнянні з відстанню між енергетичними рівнями “нульової” задачі. Крім того, ця теорія збурень незастосовна у випадку вироджених рівнів. Справді, у знайдених виразах підсумовування йде за індексами станів, а не за різними значеннями енергії. Тому для виродженої задачі різним станам з індексами  $n$  та  $m$  відповідає одне й те ж значення енергії, внаслідок чого в знаменниках отримуємо нулі. Це, наприклад, маємо в задачі для атома водню, на який накладено зовнішнє поле. Підсумовування в цьому випадку йде за різними індексами станів  $n, l, m$ , а енергія  $E_n^{(0)} = -me^4/2\hbar^2 n^2$  залежить лише від головного квантового числа  $n$ .

Теорію, яку ми розглянули, називають теорією збурень Релея–Шредингера. Є інші варіанти теорії збурень. Наприклад, у теорії збурень Бріллюена–Вігнера енергія  $E_n$  не розкладається в ряд за параметром  $\lambda$  і для неї з точністю до другого порядку отримується рівняння:

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

Зробимо, нарешті, таке зауваження. Якщо, крім дискретного спектра, у “нульовій” задачі є і неперервний спектр, що нумується неперервним квантовим числом  $f$ , то під підсумовуванням за квантовим числом  $m$  розуміємо також й інтегрування за  $f$ .

**Приклад 1. Анггармонічний осцилятор “ $x^2 + x^4$ ”.** Нехай задано гамільтоніан анггармонічного осцилятора

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}x^2 + \alpha x^4.$$

Запишемо його як

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V},$$

де

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}x^2,$$

а оператор

$$\hat{V} = \alpha x^4$$

розглядаємо як збурення. Енергію запишемо з точністю до першого порядку

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)},$$

причому

$$E_n^{(0)} = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, \dots,$$

а поправка

$$E_1^{(1)} = V_{nn} = \alpha \langle n | x^4 | n \rangle,$$

де  $|n\rangle$  — власні функції гармонічного осцилятора з гамільтоніаном  $\hat{H}_0$ . Розрахуємо цю поправку

$$E_n^{(1)} = \alpha \sum_{n'} \langle n | x^2 | n' \rangle \langle n' | x^2 | n \rangle.$$

Нагадаємо, що

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{b} + \hat{b}^+),$$

а дія операторів породження та знищення задається рівняннями:

$$\hat{b}^+ |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle,$$

$$\hat{b} |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle.$$

Тепер

$$\begin{aligned} E_n^{(1)} &= \alpha \left( \frac{\hbar}{2m\omega} \right)^2 \sum_{n'} \langle n | \hat{b}^2 + \hat{b}^{+2} + \hat{b}^+ \hat{b} + \hat{b} \hat{b}^+ | n' \rangle \\ &\times \langle n' | \hat{b}^2 + \hat{b}^{+2} + \hat{b}^+ \hat{b} + \hat{b} \hat{b}^+ | n \rangle, \end{aligned}$$

а з урахуванням того, що  $\hat{b} \hat{b}^+ - \hat{b}^+ \hat{b} = 1$  та  $\hat{b}^+ \hat{b} |n\rangle = n |n\rangle$ , знаходимо

$$E_n^{(1)} = \alpha \left( \frac{\hbar}{2m\omega} \right)^2 \sum_{n'} \left\{ \sqrt{n'(n'-1)} \delta_{n, n'-2} \right.$$

$$\begin{aligned}
& + \sqrt{(n'+1)(n'+2)}\delta_{n,n'+2} + (2n'+1)\delta_{n,n'} \} \\
& \times \left\{ \sqrt{n(n-1)}\delta_{n',n-2} + \sqrt{(n+1)(n+2)}\delta_{n',n+2} + (2n+1)\delta_{n,n'} \right\} \\
& = \alpha \left( \frac{\hbar}{2m\omega} \right)^2 \{ (n+1)(n+2) + n(n-1) + (1+2n)^2 \}.
\end{aligned}$$

Отже, остаточно маємо

$$E_n^{(1)} = 6\alpha \left( \frac{\hbar}{2m\omega} \right)^2 \left( n^2 + \frac{1}{2} + n \right).$$

Бачимо, що ця поправка може бути більшою за  $E_n^{(0)}$  при великих значеннях квантового числа  $n$ . Таким чином, теорія збурень працює лише для нижніх станів.

## § 40. Моделі з малими параметрами, створеними з “Нічого”

Розглянемо ангармонічний осцилятор “ $x^4$ ”. На прикладі цієї моделі ми проілюструємо, по-перше, як можна застосовувати теорію збурень і в тому випадку, коли немає малого параметра. По-друге, покажемо, як все ж таки можна винайти малий параметр, так би мовити, створити його з “Нічого”<sup>1</sup>.

Нехай ми маємо гамільтоніан

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \alpha x^4.$$

Запишемо рівняння на власні значення та власні функції в координатному зображенні:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \alpha x^4 \right) \psi_n = E \psi_n.$$

---

<sup>1</sup>Ex nihilo nihil fit — Ніщо не виникає з нічого. Цю тезу заперечує християнська догматика. Проблема Ніщо як метафізичного, позасутнісного поняття відома давно, ще з античної філософії. Видатний німецький мислитель Мартін Гайдеггер (1889–1976) розкривав це поняття з метою відповісти на питання, що таке метафізика.

Уведемо таку нову безрозмірну змінну  $y$ , що

$$x = ay,$$

де еталон довжини  $a$  підберемо так, щоб множник біля  $y^4$  дорівнював одиниці:

$$\left(-\frac{d^2}{dy^2} + \alpha a^4 \frac{2ma^2}{\hbar^2} y^4\right) \psi = E \frac{2ma^2}{\hbar^2} \psi,$$

$$a = \left(\frac{\hbar^2}{2m\alpha}\right)^{1/6}.$$

Таким чином, отримуємо рівняння

$$\left(-\frac{d^2}{dy^2} + y^4\right) \psi = E^* \psi,$$

$$E^* = \frac{E}{\hbar^2/2ma^2},$$

у якому немає малого параметра.

З цієї ситуації можна вийти, якщо оператор збурення “ввести руками”. Додамо і віднімемо в гамільтоніані потенціальну енергію гармонічного осцилятора з невідомою частотою  $\omega$ :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \alpha x^4 + \frac{m\omega^2}{2} x^2 - \frac{m\omega^2}{2} x^2.$$

Нехай тепер

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} x^2,$$

а різниця

$$\hat{V} = \alpha x^4 - \frac{m\omega^2}{2} x^2$$

є оператором збурення.

Тепер перша поправка до енергії

$$E_n^{(1)} = \langle n | \hat{V} | n \rangle = \alpha \langle n | x^4 | n \rangle - \frac{m\omega^2}{2} \langle n | x^2 | n \rangle.$$

Використовуючи результати попередньої задачі, маємо:

$$E_n^{(1)} = 6\alpha \left( \frac{\hbar}{2m\omega} \right)^2 \left( n^2 + n + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar\omega}{2} \left( n + \frac{1}{2} \right).$$

Повна енергія цього наближення

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) + E_n^{(1)}.$$

Невідому частоту  $\omega$  підберемо так, щоб перша поправка, яка повинна давати головний внесок у порівнянні з вищими поправками, дорівнювала нулеві,  $E_n^{(1)} = 0$ , тобто

$$6\alpha \left( \frac{\hbar}{2m\omega} \right)^2 \left( n^2 + n + \frac{1}{2} \right) = \frac{\hbar\omega}{2} \left( n + \frac{1}{2} \right).$$

Звідси знаходимо

$$\hbar\omega = \left( \frac{3\alpha\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3} \left( 1 + \frac{n^2}{n + 1/2} \right)^{1/3}.$$

Тепер повна енергія

$$E_n = \left( \frac{3\alpha\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3} \left( 1 + \frac{n^2}{n + 1/2} \right)^{1/3} \left( n + \frac{1}{2} \right).$$

Зауважимо, що, завдяки такій модифікованій теорії збурень, ця формула не втрачає змісту і при великих значеннях квантового числа  $n$ :  $E_n \sim n^{4/3}$ ,  $n \rightarrow \infty$ . Легко помітити, що в одновимірному випадку для будь-якого потенціалу енергія в цій границі  $E_n \sim n^\nu$ , де  $\nu \leq 2$ . Верхня межа  $\nu = 2$  відповідає "різкому" потенціалові прямокутного ящика з безмежно високими стінками. Для основного стану енергія

$$E_0 = \frac{1}{2} \left( \frac{3\alpha\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3}.$$

Цікаво порівняти чисельне значення коефіцієнта в цьому виразі  $3^{1/3}/2 = 0.721125$  із його значенням, яке ми знайшли раніше за допомогою співвідношення невизначеностей Гайзенберга  $3 \cdot 2^{1/3}/8 = 0.472470$  (оцінка знизу для енергії, див. Приклад 2 до §6).

Можна знайти невідому частоту і з умови мінімуму повної енергії

$$E_n = \frac{\hbar\omega}{2} \left( n + \frac{1}{2} \right) + 6\alpha \left( \frac{\hbar}{2m\omega} \right)^2 \left( n^2 + n + \frac{1}{2} \right).$$

З рівняння  $dE_n/d\omega = 0$  знаходимо частоту

$$\omega = \left( \frac{6\alpha\hbar}{m^2} \right)^{1/3} \left( 1 + \frac{n^2}{n + 1/2} \right)^{1/3},$$

яка приносить мінімум енергії:

$$E_n = \frac{3}{4} \left( \frac{6\alpha\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3} \left( n + \frac{1}{2} \right) \left( 1 + \frac{n^2}{n + 1/2} \right)^{1/3}.$$

Для основного стану

$$E_0 = \frac{3}{8} \left( \frac{6\alpha\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3} = 0.681420 \left( \frac{\alpha\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3}.$$

Відзначимо неаналітичну залежність енергії від константи взаємодії  $\alpha$  в цій моделі, що свідчить про незастосовність до неї стандартної теорії збурень.

Уведемо модель  $N$ -вимірного ангармонічного осцилятора з гамільтоніаном

$$H = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \frac{\alpha}{N} |\mathbf{x}|^4,$$

де вектор координати  $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_N)$ , а оператор імпульсу  $\hat{\mathbf{p}} = (\hat{p}_1, \dots, \hat{p}_N)$ .

Використаємо попередній трюк з відніманням та додаванням потенціальної енергії гармонічного осцилятора і обчислимо в першому наближенні енергію основного стану

$$E = E^{(0)} + E^{(1)},$$

$$E^{(0)} = N \frac{\hbar\omega}{2},$$

$$\begin{aligned}
E^{(1)} &= \langle 0 | \frac{\alpha}{N} |\mathbf{x}|^4 - \frac{m\omega^2}{2} |\mathbf{x}|^2 | 0 \rangle = \frac{\alpha}{N} \sum_{i=1}^N \langle 0 | x_i^4 | 0 \rangle \\
&+ 2 \frac{\alpha}{N} \sum_{1 \leq i < j \leq N} \langle 0 | x_i^2 x_j^2 | 0 \rangle - \frac{m\omega^2}{2} \sum_{i=1}^N \langle 0 | x_i^2 | 0 \rangle,
\end{aligned}$$

де хвильова функція основного стану  $\psi_0 = |0\rangle$  є добутком  $N$  хвильових функцій одновимірних гармонічних осциляторів. Потрібні тут середні значення знаходимо, використовуючи попередні результати з одновимірної моделі:

$$\begin{aligned}
\langle 0 | x_i^2 | 0 \rangle &= \frac{\hbar}{2m\omega}, \\
\langle 0 | x_i^2 x_j^2 | 0 \rangle &= \left[ \frac{\hbar}{2m\omega} \right]^2, \quad i \neq j, \\
\langle 0 | x_i^4 | 0 \rangle &= 3 \left[ \frac{\hbar}{2m\omega} \right]^2.
\end{aligned}$$

Ці середні значення, очевидно, не залежать від  $i$  та  $j$ , тому правка

$$\begin{aligned}
E^{(1)} &= 3\alpha \left[ \frac{\hbar}{2m\omega} \right]^2 + (N-1)\alpha \left[ \frac{\hbar}{2m\omega} \right]^2 - N \frac{\hbar\omega}{4} \\
&= \frac{\alpha}{2} \left( \frac{\hbar}{m\omega} \right)^2 + \frac{N}{4} \left[ \alpha \left( \frac{\hbar}{m\omega} \right)^2 - \hbar\omega \right].
\end{aligned}$$

Невідому частоту  $\omega$  знаходимо з умови мінімуму повної енергії  $dE/d\omega = 0$ :

$$\hbar\omega = \left( 2\alpha \frac{\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3} \left( 1 + \frac{2}{N} \right)^{1/3}.$$

Тепер

$$E = \frac{3}{8} N \left( 2\alpha \frac{\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3} \left( 1 + \frac{2}{N} \right)^{1/3}.$$

При  $N = 1$  отримуємо наведений вище результат. Цікавим, однак, є випадок  $N \rightarrow \infty$ , коли можна здійснити розклад енергії за степенями  $1/N$  у розрахунку на один ступень вільності:

$$\frac{E}{N} = \left( 2\alpha \frac{\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3} \left[ \frac{3}{8} + \frac{1}{4N} + \dots \right].$$

Виявляється, що перший член розкладу — це точний результат. Таким чином, ми знайшли “з нічого” ще один малий параметр  $\lambda = 1/N$ . Тобто для  $\lambda = 0$  задача має точний розв’язок, що дозволяє знаходити поправки, пропорційні до степенів  $1/N$ . Зокрема, коефіцієнт біля  $1/N$ , який ми отримали наближено, дорівнює  $1/4$  і незначно відрізняється від точного значення  $(\sqrt{3/2} - 1) = 0.224745$ . Запрошуємо читача відшукати наступний член розкладу, пропорційний до  $(1/N)^2$ , точне значення якого  $25/36 - \sqrt{2/3} = -0.122052$ .

Цей нестандартний підхід у теорії збурень, коли малий параметр вноситься з-поза меж вихідного гамільтоніана, можна доповнити цікавим прикладом із теорії фазових переходів та критичних явищ. Точний розв’язок задачі розрахунку асимптотики термодинамічних функцій в околі критичної точки є можливим у 4-вимірному просторі. К. Вільсонові<sup>2</sup> вдалось сформулювати теорію збурень, де малим параметром є величина відхилення вимірності простору  $D$  від чотирьох,  $\varepsilon = 4 - D$ . Отримані ряди теорії збурень (так званий  $\varepsilon$ -розклад) виявились асимптотичними, але їхні перші члени дають змогу отримати надійні результати для вимірності  $D = 3$ . Крім того, це привело до розвитку цілого математичного напрямку “підсумовування” асимптотичних рядів.

Ми бачимо, що знайти в задачі малий параметр — це й справді мистецтво, а стандартні підходи теорії збурень можливі лише для обмеженого класу явищ. До цього хіба що додамо вислів відомого швейцарського фізика-теоретика Р. Йоста, який іронічно підкреслює бухгалтерський підхід звичайної теорії збурень: “Під деморалізуючим впливом квантовомеханічної теорії збурень потреба фізика-теоретика в математичних знаннях звелась до рудиментарного володіння латинським та грецьким алфавітами”.

<sup>2</sup>За розробку теорії критичних явищ К. Вільсон у 1982 році нагороджений Нобелівською премією.



## § 41. Ефективна маса домішок у конденсованих тілах

Розглянемо задачу про рух домішкових атомів у конденсованому середовищі. Це може бути, наприклад, рух атома  ${}^3\text{He}$  в рідкому  ${}^4\text{He}$  або рух електрона в йонному кристалі.

Ми розглянемо простішу задачу про рух частинки в конденсованому тілі, яке складається з  $N$  атомів (йонів), положення яких є фіксованим. Наше завдання — знайти ефективну масу такої частинки, використовуючи формули стаціонарної теорії збурень.

Гамільтоніан задачі

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V},$$

де  $m$  — початкова або “гола” маса частинки, а оператор  $\hat{V}$ , який ми розглядаємо як збурення (наближення слабкого зв’язку), описує потенціальну енергію взаємодії частинки з атомами середовища:

$$\hat{V} = \sum_{j=1}^N U(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|),$$

де  $\mathbf{r}$  — координата частинки,  $\mathbf{R}_j$  — радіус-вектор  $j$ -го атома середовища.

Енергія частинки

$$E_k = E_k^{(0)} + E_k^{(1)},$$

де нульове наближення

$$E_k^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

є кінетичною енергією вільної частинки з імпульсом  $\hbar\mathbf{k}$ , а поправка

$$E_k^{(1)} = \langle \mathbf{k} | \hat{V} | \mathbf{k} \rangle$$

розраховується на плоских хвилях, тобто на хвильових функціях вільної частинки. Розрахуємо загальний вираз для недіаго-

нального матричного елемента, який використаємо і для другої поправки. Маємо

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{k}' | \hat{V} | \mathbf{k} \rangle &= \int \frac{e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} \sum_{j=1}^N U(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|) \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{V} \sum_{j=1}^N e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{R}_j} \int e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{R}} U(\mathbf{R}) d\mathbf{R},\end{aligned}$$

тут уведено позначення для нової змінної інтегрування  $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{R}_j$  (якобін переходу дорівнює одиниці). Оскільки інтеграл не залежить від індексу  $j$ , то

$$\langle \mathbf{k}' | \hat{V} | \mathbf{k} \rangle = \frac{\sqrt{N}}{V} \rho_{\mathbf{q}} \nu_{\mathbf{q}},$$

де

$$\rho_{\mathbf{q}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j}$$

— коефіцієнт Фур'є флюктуації густини атомів у середовищі, а  $\nu_{\mathbf{q}}$  є коефіцієнтом Фур'є енергії взаємодії домішки з атомом:

$$\nu_{\mathbf{q}} = \int e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}} U(\mathbf{R}) d\mathbf{R},$$

де хвильовий вектор  $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ . Беремо діагональний матричний елемент і отримуємо першу поправку до енергії

$$E_k^{(1)} = \rho \nu_0,$$

де  $\rho = N/V$  — густина атомів середовища. Перша поправка до енергії не залежить від хвильового вектора.

Перейдемо до розрахунку другої поправки

$$E_k^{(2)} = \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} \frac{|\langle \mathbf{k}' | \hat{V} | \mathbf{k} \rangle|^2}{E_k^{(0)} - E_{\mathbf{k}'}^{(0)}}.$$

Використовуючи знайдений вище матричний елемент оператора збурень, перейдемо від підсумовування за  $\mathbf{k}'$  до підсумовування за хвильовим вектором  $\mathbf{q}$  і отримаємо

$$E_k^{(2)} = \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \frac{\left| \frac{\sqrt{N}}{V} \rho_{\mathbf{q}} \nu_{\mathbf{q}} \right|^2}{\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2 (\mathbf{k} + \mathbf{q})^2}{2m}}.$$

Розкриємо дужки в знаменнику і введемо позначення

$$S_{\mathbf{q}} = |\rho_{\mathbf{q}}|^2$$

для величини, яка визначається розташуванням атомів у середовищі і має назву структурного фактора конденсованого тіла:

$$E_k^{(2)} = -\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \frac{\frac{N}{V} S_{\mathbf{q}} |\nu_{\mathbf{q}}|^2}{\frac{\hbar^2 q^2}{2m} + \frac{\hbar^2 (\mathbf{k} \mathbf{q})}{m}}.$$

Розкладемо вираз під знаком суми в ряд за степенями  $\mathbf{k}$ :

$$E_k^{(2)} = -\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \frac{\frac{N}{V} S_{\mathbf{q}} |\nu_{\mathbf{q}}|^2}{\frac{\hbar^2 q^2}{2m}} \left( 1 - \frac{2\mathbf{k} \mathbf{q}}{q^2} + \left( \frac{2\mathbf{k} \mathbf{q}}{q^2} \right)^2 - \dots \right).$$

Внесок від другого члена розкладу очевидно дорівнює нулеві, оскільки доданки з від'ємними й додатними значеннями  $\mathbf{q}$  рівні між собою:

$$E_k^{(2)} = E_{k=0}^{(2)} - \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \frac{\frac{N}{V} S_{\mathbf{q}} |\nu_{\mathbf{q}}|^2}{\frac{\hbar^2 q^2}{2m}} \frac{4(\mathbf{k} \mathbf{q})^2}{q^4} + \dots,$$

де величина

$$E_{k=0}^{(2)} = -\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \frac{\frac{N}{V} S_{\mathbf{q}} |\nu_{\mathbf{q}}|^2}{\frac{\hbar^2 q^2}{2m}}$$

разом із першою поправкою дорівнює енергії зв'язку домішки в конденсованому середовищі (енергія "занурення" домішки).

Перейдемо у виразі для  $E_k^{(2)}$  від підсумовування за хвильовим вектором  $\mathbf{q}$  до інтегрування, маючи на увазі граничний перехід

$V \rightarrow \infty$ , і проінтегруємо у сферичних координатах за кутовими змінними:

$$E_k^{(2)} = E_{k=0}^{(2)} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \frac{2}{3\pi^2} \int_0^\infty q^2 \frac{\frac{N}{V} S_q |\nu_q|^2}{\left(\frac{\hbar^2 q^2}{2m}\right)^2} dq + \dots$$

Бачимо, що при малих значеннях хвильового вектора  $k$  друга поправка до енергії пропорційна до  $k^2$ . Тепер повна енергія при  $k \rightarrow 0$

$$E_k = E_k^{(0)} + E_k^{(1)} + E_k^{(2)} = E_{k=0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} + \dots,$$

де енергія “занурення”

$$E_{k=0} = \rho \nu_0 + E_{k=0}^{(2)},$$

а другий доданок можна трактувати як кінетичну енергію домішки з ефективною масою, що визначається з рівняння

$$\frac{m}{m^*} = 1 - \frac{2}{3\pi^2} \rho \int_0^\infty q^2 \frac{S_q |\nu_q|^2}{\left(\frac{\hbar^2 q^2}{2m}\right)^2} dq.$$

Для оцінки ефективної маси використаємо одиницю виміру довжини  $a$ , яка є радіусом дії потенціалу. Перейдемо до безрозмірних змінних інтегрування  $p = qa$  і введемо безрозмірний коефіцієнт Фур'є енергії взаємодії  $\nu_p^*$ :

$$\nu_q = \frac{\hbar^2}{2m} a \nu_p^*.$$

Нагадаємо, що за означенням  $\nu_q$  має розмірність енергії  $\hbar^2/2ma^2$ , помноженої на куб довжини  $a^3$ . У результаті

$$\frac{m}{m^*} = 1 - \frac{2}{3} \pi \rho a^3 \times \text{const},$$

де

$$\text{const} = \frac{1}{\pi^3} \int_0^\infty \frac{|\nu_p^*|^2 S_p}{p^2} dp.$$

Як бачимо, ефективна маса домішки лінійно зростає з густиною при малих значеннях  $\rho$ .

Цікаво порівняти цю квантову задачу із задачею класичної гідродинаміки про рух твердої кулі маси  $m$  і радіуса  $a$  в ідеальній рідині з постійною швидкістю  $v$ .

Кінетична енергія системи "куля плюс рідина" дорівнює  $m^* v^2/2$ , де

$$\frac{m^*}{m} = 1 + \frac{2}{3} \pi \rho a^3.$$

Другий доданок у цьому виразі, який називають приєднаною масою, ураховує реакцію рідини на рух кулі. Вона може інтерпретуватись як збільшення маси кулі на величину, яка дорівнює половині маси рідини, що виштовхнута нею. Як бачимо, в лінійному наближенні за густиною квантовий вираз для  $m^*$  збігається з класичним.

## § 42. Модель із неаналітичною залежністю енергії від константи взаємодії

Розглянемо рівняння Шредингера

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

де гамільтоніан

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}.$$

Власні функції і власні значення гамільтоніана  $\hat{H}_0$  відомі:

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)},$$

а для визначеності вважаємо індекс стану  $n = 0, 1, 2, \dots, N$ . Рівняння для коефіцієнтів розкладу хвильової функції  $\psi$  за  $\psi_n^{(0)}$  має такий вигляд:

$$(E_n^{(0)} - E) C_n + \sum_{m=0}^N V_{nm} C_m = 0.$$

На відміну від рівняння, яке ми виписували в §39, опускаємо індекс у шуканій енергії і другий індекс у коефіцієнтах  $C_{mn}$ .

Модель полягає в тому, що матричні елементи оператора збурення

$$V_{0n} = V_{n0} = U \neq 0,$$

решта

$$V_{mn} = 0.$$

Випишемо рівняння для  $C_n$  при  $n = 0$ ,

$$(E_0^{(0)} - E) C_0 + U \sum_{m=1}^N C_m = 0,$$

а також рівняння, коли  $n \neq 0$ ,

$$(E_n^{(0)} - E) C_n + U C_0 = 0,$$

з якого маємо

$$C_n = \frac{U C_0}{E - E_n^{(0)}}.$$

Тепер із попереднього рівняння для  $C_n$  при  $n = 0$  отримуємо

$$E - E_0^{(0)} = U^2 \sum_{m=1}^N \frac{1}{E - E_m^{(0)}}.$$

Уведемо густину станів

$$\rho(\mathcal{E}) = \sum_{m=1}^N \delta(\mathcal{E} - E_m^{(0)})$$

і перепишемо наше рівняння так:

$$E - E_0^{(0)} = U^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho(\mathcal{E})}{E - \mathcal{E}} d\mathcal{E}.$$

Змоделюємо тепер густину станів  $\rho$  (див. рис. 44), вибравши її постійною величиною в межах  $E_0^{(0)} - \Delta \leq \mathcal{E} \leq E_0^{(0)} + \Delta$  і рівною нулеві поза ними:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \rho \int_{E_0^{(0)} - \Delta}^{E_0^{(0)} + \Delta} d\mathcal{E} = 2\rho\Delta.$$

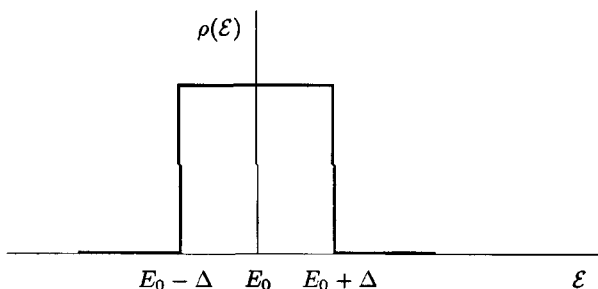


Рис. 44. Модель густини станів.

З іншого боку, за означенням,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \sum_{n=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} \delta(\mathcal{E} - E_n^{(0)}) d\mathcal{E} = \sum_{n=1}^N 1 = N.$$

Отже  $N = 2\rho\Delta$ , або

$$\rho = \frac{N}{2\Delta}.$$

Тепер

$$E - E_0^{(0)} = \frac{U^2 N}{2\Delta} \int_{E_0^{(0)} - \Delta}^{E_0^{(0)} + \Delta} \frac{d\mathcal{E}}{E - \mathcal{E}}.$$

Інтегруємо і отримуємо трансцендентне рівняння для невідомої величини  $E$ :

$$E - E_0^{(0)} = -\frac{U^2 N}{2\Delta} \ln \left| \frac{E - E_0^{(0)} - \Delta}{E - E_0^{(0)} + \Delta} \right|.$$

Звідси знайдемо найнижче значення енергії  $E$ , коли

$$E - E_0^{(0)} \simeq -\Delta.$$

Отже,

$$\Delta = \frac{U^2 N}{2\Delta} \ln \left( \frac{-2\Delta}{E - E_0^{(0)} + \Delta} \right),$$

звідки

$$E - E_0^{(0)} = -\Delta - 2\Delta e^{-1/\lambda},$$

де константа взаємодії

$$\lambda = \frac{U^2 N}{2\Delta^2}.$$

Ми отримали цікавий результат — неаналітичну залежність енергії  $E$  нашої моделі від константи взаємодії  $\lambda$ . Очевидно, що цей результат неможливо отримати звичайним застосуванням теорії збурень Релея-Шредингера.

Розглянута нами модель, коли матричні елементи оператора збурення є відмінними від нуля лише між основним та збудженими станами нульової задачі (і всі вони рівні між собою), стосується і моделі надпровідника Бардіна-Купера-Шріффера (модель БКШ). Пониження енергії основного стану в моделі БКШ за рахунок електрон-фононної взаємодії та утворення куперівських пар електронів з енергією зв'язку порядку енергетичної щільності  $\Delta$  має таку ж залежність від константи зв'язку  $\lambda$ , яку ми щойно знайшли. Причому  $\Delta \sim \omega_D$ , де  $\omega_D$  — частота Дебая. При температурі абсолютного нуля надпровідник — це сукупність куперівських пар, які при розсіянні не сприймають енергії меншої, ніж енергія зв'язку. Тому й спостерігається безвтратний транспорт електричного заряду. Із підвищенням температури тепловий рух розриває куперівські пари, і при температурі  $T_c = 2\Delta e^{-1/\lambda}$  надпровідність зникає.



### § 43. Теорія збурень у випадку виродження

Розглянемо незбурену систему, енергетичні рівні якої є виродженими, тобто рівню енергії  $E_n^{(0)}$  відповідає не одна власна функція, а декілька:

$$\hat{H}_0 \psi_{n,\alpha}^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_{n,\alpha}^{(0)},$$

де другий індекс стану  $\alpha = 1, \dots, s$ . Кратність виродження  $s$ , узагалі кажучи, залежить від квантового числа  $n$ . Наприклад, у теорії атома водню енергія  $E_n^{(0)} = -mc^4/2\hbar^2 n^2$  залежить від головного квантового числа  $n = 1, 2, \dots$ , а хвильові функції  $\psi_{n,l,m}^{(0)}$  залежать не лише від  $n$ , а й від орбітального  $l$  та магнітного  $m$  квантових чисел,  $\alpha = (l, m)$ . Кратність виродження  $s = n^2$  (без урахування спіну електрона).

Збурення  $\hat{V}$  може приводити до часткового або повного зняття виродження. Наше завдання — знайти це розщеплення енергетичних рівнів для збуреної задачі. Виходимо з рівняння Шредингера

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})\psi = E\psi.$$

Зобразимо функцію  $\psi$  у вигляді лінійної комбінації з  $s$  функцій, що відповідають енергії  $E_n^{(0)}$ :

$$\psi = \sum_{\alpha=1}^s C_{\alpha} \psi_{n,\alpha}^{(0)}.$$

Це є наближений вигляд хвильової функції, оскільки сукупність лише  $s$  функцій  $\psi_{n,\alpha}^{(0)}$  не утворює повного набору. Підставимо цей вираз у рівняння Шредингера, помножимо його зліва на  $\psi_{n,\alpha'}^{(0)*}$ , проінтегруємо за змінними, від яких залежать хвильові функції, і знайдемо рівняння для коефіцієнтів розкладу  $C_{\alpha}$ :

$$\sum_{\alpha=1}^s \left[ (E_n^{(0)} - E) \delta_{\alpha'\alpha} + V_{\alpha'\alpha} \right] C_{\alpha} = 0,$$

де матричний елемент оператора збурення

$$V_{\alpha'\alpha} = \int \psi_{n,\alpha'}^{(0)*} \hat{V} \psi_{n,\alpha}^{(0)} dq.$$

Умовою нетривіального розв'язку отриманого рівняння є рівність його визначника нулевій:

$$| -\Delta E \delta_{\alpha'\alpha} + V_{\alpha'\alpha} | = 0,$$

тут введено позначення для зсуву енергії

$$\Delta E = E - E_n^{(0)}.$$

Ми отримали алгебраїчне рівняння  $s$ -го степеня для  $\Delta E$ , корені якого  $\Delta E_1, \dots, \Delta E_s$  дають шукане розщеплення енергетичних рівнів. Залежно від симетрії оператора збурення  $\hat{V}$ , ці корені можуть бути всі різні, тоді виродження повністю знімається, або якщо деякі корені рівні між собою, то виродження знімається лише частково.

Наступний крок полягає в знаходженні коефіцієнтів розкладу  $C_\alpha$  з рівняння для них з урахуванням умови нормування

$$\sum_{\alpha=1}^s |C_\alpha|^2 = 1.$$

Покладаючи  $\Delta E = \Delta E_1$ , з цих рівнянь знаходимо  $C_\alpha = C_\alpha(\Delta E_1)$  і відповідну хвильову функцію

$$\psi_1 = \sum_{\alpha} C_\alpha(\Delta E_1) \psi_{n,\alpha}^{(0)}.$$

Послідовно продовжуємо цю процедуру і, нарешті, покладаючи  $\Delta E = \Delta E_s$ , знаходимо  $C_\alpha = C_\alpha(\Delta E_s)$  і  $s$ -ту хвильову функцію

$$\psi_s = \sum_{\alpha} C_\alpha(\Delta E_s) \psi_{n,\alpha}^{(0)}.$$

Поставлена задача розв'язана в першому наближенні. Нагадаємо, що при відсутності виродження хвильові функції нульового наближення просто збігались із хвильовими функціями незбуреної задачі. У випадку виродження, оскільки одному рівню енергії  $E_n^{(0)}$  відповідають  $s$  хвильових функцій, ми повинні в нульовому наближенні взяти до уваги всі ці функції. Згідно з принципом суперпозиції, їхня лінійна комбінація також описує стан з цією енергією. Отже, знайдені хвильові функції  $\psi_1, \dots, \psi_s$  є правильними хвильовими функціями нульового наближення. На цих функціях можна тепер розраховувати поправки вищого порядку.

Як приклад розглянемо випадок двократного ( $s = 2$ ) виродження. Для зсуву енергії  $\Delta E$  маємо квадратне рівняння:

$$\begin{vmatrix} -\Delta E + V_{11} & V_{12} \\ V_{21} & -\Delta E + V_{22} \end{vmatrix} = 0,$$

корені якого

$$\Delta E_{1,2} = \frac{V_{11} + V_{22}}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(V_{11} - V_{22})^2 + 4|V_{12}|^2}.$$

Система рівнянь для коефіцієнтів розкладу  $C_\alpha$  має такий вигляд:

$$(V_{11} - \Delta E)C_1 + V_{12}C_2 = 0,$$

$$V_{21}C_1 + (V_{22} - \Delta E)C_2 = 0,$$

$$|C_1|^2 + |C_2|^2 = 1.$$

З другого рівняння знаходимо

$$C_2 = -\frac{V_{21}}{V_{22} - \Delta E}C_1.$$

Тепер з третього рівняння

$$|C_1|^2 = \frac{1}{1 + |V_{12}|^2/(V_{22} - \Delta E)^2}.$$

Отже, маємо:

$$C_1 = \pm \frac{1}{\sqrt{1 + |V_{12}|^2/(V_{22} - \Delta E)^2}},$$

$$C_2 = \mp \frac{V_{21}}{(V_{22} - \Delta E)\sqrt{1 + |V_{12}|^2/(V_{22} - \Delta E)^2}}.$$

Розглянемо для простоти випадок, коли діагональні матричні елементи оператора збурення дорівнюють нулеві:  $V_{11} = V_{22} = 0$ . Для зсуву енергії отримаємо

$$\Delta E_{1,2} = \pm |V_{12}|.$$

Тепер при  $\Delta E = \Delta E_1 = |V_{12}|$  знаходимо

$$C_1 = \pm \frac{1}{\sqrt{2}},$$

$$C_2 = \mp \frac{V_{21}}{|V_{12}|} / \sqrt{2}.$$

Припустимо, що матричні елементи оператора збурень є дійсними величинами і  $V_{12} > 0$ , тоді

$$C_1 = \frac{1}{\sqrt{2}},$$

$$C_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

і правильна хвильова функція нульового наближення

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \psi_{n1}^{(0)} - \psi_{n2}^{(0)} \right).$$

Якщо  $\Delta E = \Delta E_2 = -|V_{12}|$ , то

$$C_1 = \frac{1}{\sqrt{2}},$$

$$C_2 = \frac{1}{\sqrt{2}},$$

а хвильова функція

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \psi_{n1}^{(0)} + \psi_{n2}^{(0)} \right).$$

Для систем із двома станами виписані формули дають точний розв'язок задачі. Ці вирази були використані в §3 для ілюстрації принципу суперпозиції: молекулярний йон водню, молекула етилену, явище биття та ін.

## § 44. Ефект Штарка в атомі водню

Ефект Штарка — це розщеплення енергетичних рівнів атома в зовнішньому електричному полі. Накладемо на атом водню зовнішнє постійне однорідне електричне поле<sup>3</sup> напруженістю  $\mathcal{E}$ . Виберемо систему координат так, щоб вектор  $\mathcal{E}$  був напрямлений уздовж осі  $z$ . Оператор енергії взаємодії атома із зовнішнім полем

$$\hat{V} = -d\mathcal{E},$$

де електричний дипольний момент атома

$$d = e\mathbf{r} = -|e|\mathbf{r},$$

а  $\mathbf{r}$  — радіус-вектор електрона. Тут ми не беремо до уваги електричний квадрупольний та вищі моменти атома. Отже, оператор

$$\hat{V} = |e|\mathbf{r}\mathcal{E} = |e|\mathcal{E}z = |e|r\mathcal{E}\cos\theta,$$

де полярний кут  $\theta$  — це кут між віссю  $z$  і радіус-вектором  $\mathbf{r}$ .

Розрахуємо першу поправку до енергії основного стану атома водню ( $-me^4/2\hbar^2$ ), розглядаючи оператор  $\hat{V}$  як збурення:

$$E_0^{(1)} = \langle 1, 0, 0 | \hat{V} | 1, 0, 0 \rangle = \int \psi_{1,0,0}^2(\mathbf{r}) |e|r\mathcal{E} dr,$$

тут  $|n, l, m\rangle = \psi_{n,l,m}$  — хвильові функції атома водню. Легко бачити, що перша поправка дорівнює нулеві. Це видно хоча би з того, що при заміні  $\mathbf{r}$  на  $(-\mathbf{r})$  вона змінює знак. Формально нульове значення отримуємо при інтегруванні у сферичній системі координат за полярним кутом  $\theta$ . І взагалі, усі діагональні матричні елементи дорівнюють нулеві:

$$\langle n, l, m | \hat{V} | n, l, m \rangle = 0.$$

Отже, виходить, що розщеплення енергетичних рівнів атомів відмінне від нуля лише в другому порядку теорії збурень і є, внаслідок цього, пропорційним до квадрата напруженості електричного поля. Цей так званий квадратичний ефект Штарка і спостерігається для атомів. Винятком є атом водню, у якому, внаслідок виродження енергетичних рівнів, спостерігається лінійний

<sup>3</sup>Вплив неоднорідних полів на атомні спектри досліджував В. С. Міліянчук (1905-1958), який працював у Львівському університеті й у 1946-1958 роках завідував кафедрою теоретичної фізики.

ефект Штарка, тобто зсув енергетичних рівнів, пропорційний до напруженості  $\mathcal{E}$ .

Розглянемо, для прикладу, перший збуджений рівень атома водню, коли головне квантове число  $n = 2$ . Енергії  $(-me^4/8\hbar^2)$  тепер відповідають чотири хвильові функції:

$$|1\rangle = \psi_{2,0,0}, \quad |2\rangle = \psi_{2,1,0},$$

$$|3\rangle = \psi_{2,1,-1}, \quad |4\rangle = \psi_{2,1,1}.$$

Розрахуємо потрібні для розв'язку секулярної задачі матричні елементи  $V_{\alpha'\alpha}$  оператора збурення на цих станах. Використовуючи раніше прийняті в теорії атома водню позначення, знаходимо

$$\begin{aligned} \langle n, l', m' | \hat{V} | n, l, m \rangle &= |e|\mathcal{E} \int_0^\infty R_{n,l'}(r) r R_{n,l}(r) r^2 dr \\ &\times \int_0^\pi \Theta_{l',m'}(\theta) \cos \theta \Theta_{l,m}(\theta) \sin \theta d\theta \\ &\times \int_0^{2\pi} \frac{e^{-im'\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} d\varphi = \text{const} \times \delta_{m',m}. \end{aligned}$$

Символ Кронекера  $\delta_{m',m}$  дає інтегрування за азимутальним кутом  $\varphi$ , внаслідок чого з усіх матричних елементів  $V_{\alpha'\alpha}$  відмінними від нуля є лише  $V_{12}$  та  $V_{21}$ :

$$V_{12} = V_{21} = \langle 1 | \hat{V} | 2 \rangle = \langle 2, 0, 0 | \hat{V} | 2, 1, 0 \rangle.$$

Таким чином, матриця оператора збурення має такий вигляд:

$$\hat{V} = \begin{pmatrix} 0 & V_{12} & 0 & 0 \\ V_{21} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Матричний елемент  $V_{12}$  легко розрахувати:

$$V_{12} = |e|\mathcal{E} \int_0^\infty R_{2,0}(r) r R_{2,1}(r) r^2 dr$$

$$\times \int_0^\pi \Theta_{0,0}(\theta) \cos \theta \Theta_{1,0}(\theta) \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} \frac{1}{2\pi} d\varphi.$$

Маємо інтеграли:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty R_{2,0}(r) r R_{2,1}(r) r^2 dr &= \frac{a_B}{4\sqrt{3}} \int_0^\infty e^{-\rho} \rho^4 \left(1 - \frac{\rho}{2}\right) d\rho \\ &= \frac{a_B}{4\sqrt{3}} \left(4! - \frac{5!}{2}\right) = -3\sqrt{3}a_B, \end{aligned}$$

$$\int_0^\pi \Theta_{0,0}(\theta) \cos \theta \Theta_{1,0}(\theta) \sin \theta d\theta = \frac{\sqrt{3}}{2} \int_0^\pi \sin \theta \cos^2 \theta d\theta = \frac{1}{\sqrt{3}}.$$

Отже,

$$V_{12} = -3|e|\mathcal{E}a_B.$$

Запишемо секулярне рівняння

$$\begin{vmatrix} -\Delta E & V_{12} & 0 & 0 \\ V_{21} & -\Delta E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\Delta E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\Delta E \end{vmatrix} = 0.$$

Розкриваючи визначник, знаходимо рівняння четвертого порядку для зсуву енергії  $\Delta E$ . Випишемо розв'язки:

$$\Delta E_{1,2} = \pm |V_{12}|, \quad \Delta E_{3,4} = 0.$$

Як бачимо, виродження знімається лише частково.

Випишемо тепер рівняння для коефіцієнтів  $C_\alpha$ :

$$-\Delta E C_1 + V_{12} C_2 = 0,$$

$$V_{21} C_1 - \Delta E C_2 = 0,$$

$$-\Delta E C_3 = 0,$$

$$-\Delta E C_4 = 0$$

та умову нормування для них

$$|C_1|^2 + |C_2|^2 + |C_3|^2 + |C_4|^2 = 1.$$

Нехай  $\Delta E = \Delta E_3 = 0$ . З рівнянь випливає, що  $C_1 = 0$ ,  $C_2 = 0$ . Крім того, покладемо  $C_4 = 0$ , а з умови нормування маємо  $C_3 = 1$ . Отже, хвильова функція

$$\psi_3 = |3\rangle = \psi_{2,1,-1},$$

і їй відповідає енергія  $E_3 = -me^4/8\hbar^2$ .

Нехай тепер  $\Delta E = \Delta E_4 = 0$ . Міркування, аналогічні до попередніх, приводять до хвильової функції

$$\psi_4 = |4\rangle = \psi_{2,1,1},$$

що описує стан з такою ж енергією  $E_4 = -me^4/8\hbar^2$ .

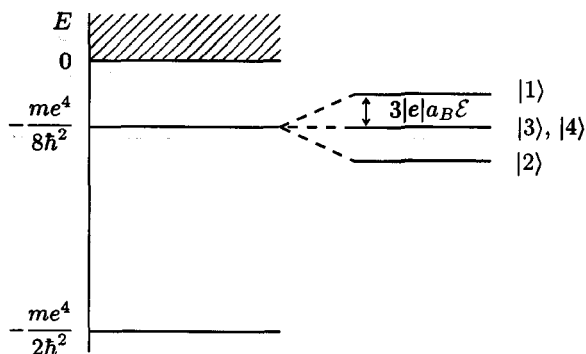


Рис. 45. Розщеплення енергетичних рівнів атома водню в електричному полі.

Далі розглянемо нетривіальні розв'язки секулярного рівняння. Перший корінь

$$\Delta E = \Delta E_1 = |V_{12}| = 3|e|a_BE.$$



З третього та четвертого рівнянь для  $C_\alpha$  маємо  $C_3 = 0$ ,  $C_4 = 0$ , а з першого рівняння

$$C_1 = \frac{V_{12}}{\Delta E} C_2 = -C_2.$$

З умови нормування знаходимо явні вирази:

$$C_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad C_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Отже,

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |2\rangle),$$

а відповідна енергія

$$E_1 = -me^4/8\hbar^2 + 3|e|a_B\mathcal{E}.$$

Беремо другий корінь

$$\Delta E = \Delta E_2 = -|V_{12}| = -3|e|a_B\mathcal{E}.$$

З першого рівняння

$$C_1 = \frac{V_{12}}{\Delta E} C_2 = C_2$$

і з допомогою умови нормування знаходимо

$$C_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad C_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Тепер хвильова функція і відповідна енергія:

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |2\rangle),$$

$$E_2 = -me^4/8\hbar^2 - 3|e|a_B\mathcal{E}.$$

Симетричній функції, як бачимо, відповідає менше значення енергії.

## § 45. $\pi$ -електронна теорія органічних молекул

Ще однією цікавою ілюстрацією застосування теорії збурень є розрахунок енергетичного спектра електронів на  $\pi$ -зв'язках в органічних молекулах типу бензолу  $C_6H_6$  (рис. 46). Для лінійних органічних молекул типу бутадієну цю задачу ми розв'язали раніше (див. Приклад 4 до § 12). Задача для бензолу відрізняється тим, що тут ми маємо замкнений ланцюжок. Її розв'язок можна використати також для розрахунку енергетичних рівнів електрона в кристалі.

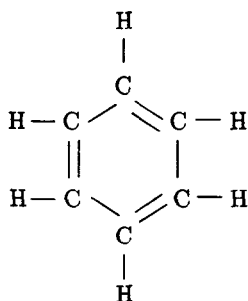


Рис. 46. Молекула бензолу.

Розглянемо замкнений ланцюжок з  $N$  атомами вуглецю, які сполучені між собою одинарними та подвійними зв'язками, що чергуються. Кожен з атомів вуглецю також сполучений одинарним зв'язком з атомом водню. Подвійний зв'язок створений так званими  $\pi$ - та  $\sigma$ -зв'язками. Нас цікавитимуть саме  $\pi$ -зв'язки, на яких електрони є рухливими. Наше завдання — розрахувати рівні енергії цих  $\pi$ -електронів. Індексом  $n$  будемо нумерувати стани електрона на  $n$ -тому атомі вуглецю.

Отже, ми знову маємо справу з секулярною проблемою:

$$\sum_{n'} (-E\delta_{nn'} + H_{nn'}) C_{n'} = 0,$$

де матричні елементи гамільтоніана задаємо таким чином:

$$H_{nn} = E_0,$$

$$H_{n,n\pm 1} = -A,$$

решта  $H_{nn'} = 0$ . Це є так зване наближення найближчих сусідів, коли враховуються “стрибки” електрона лише на перші сусідні вузли. Імовірність переходу електрона через вузол вважається такою, що дорівнює нулеві. Іншими словами, хвильова функція електрона сильно локалізована на вузлі і не перекривається з хвильовою функцією наступних сусідів. Ураховуючи це, випишемо у явному вигляді рівняння для коефіцієнтів  $C_n$ :

$$(E_0 - E)C_n - AC_{n+1} - AC_{n-1} = 0$$

або

$$C_{n+1} = \frac{E_0 - E}{A}C_n - C_{n-1}.$$

Запишемо це рівняння у компактнішій формі. Для цього введемо вектор

$$X_n = \begin{pmatrix} C_n \\ C_{n-1} \end{pmatrix}$$

та так звану трансфер-матрицю

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} \frac{E_0 - E}{A} & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Тепер рівняння для коефіцієнтів  $C_n$  запишемо так:

$$X_{n+1} = \hat{T}X_n.$$

Оскільки ланцюжок замкнений, то коефіцієнт  $C_{N+1}$  повинен збігатись із коефіцієнтом  $C_1$ , а коефіцієнт  $C_{N+2}$  — з коефіцієнтом  $C_2$  і т.д. Нагадаємо, що, згідно з принципом суперпозиції,  $|C_n|^2$  дорівнює ймовірності того, що електрон знаходиться на  $n$ -тому атомі вуглецю. Із цих граничних умов випливає, що

$$X_{N+2} = X_2.$$

Ліву частину цієї рівності можна записати ще й так:

$$X_{N+2} = \hat{T} X_{n+1} = \hat{T} \hat{T} X_N = \dots = \hat{T}^N X_2.$$

Отже, ми отримали однорідне лінійне рівняння для вектора  $X_2$

$$\hat{T}^N X_2 = X_2,$$

або

$$(\hat{T}^N - 1)X_2 = 0.$$

Умовою нетривіального розв'язку цього рівняння є

$$|\hat{T}^N - 1| = 0.$$

З нього знаходимо енергетичні рівні електрона. Використаємо теорему Гаусса про корені алгебраїчного рівняння і запишемо таке матричне рівняння:

$$\hat{T}^N - 1 = \prod_{s=0}^{N-1} (\hat{T} - e^{2\pi i s/N}),$$

де величини  $e^{2\pi i s/N}$  є коренями з одиниці. Нагадаємо, що детермінант добутку матриць дорівнює добуткові детермінантів матриць:

$$|\hat{T}^N - 1| = \prod_{s=0}^{N-1} |\hat{T} - e^{2\pi i s/N}|.$$

Тепер рівняння для визначення рівнів енергії зводиться до такого:

$$|\hat{T} - e^{2\pi i s/N}| = 0.$$

Використовуючи явний вигляд матриці  $\hat{T}$ , маємо

$$\begin{vmatrix} \frac{E_0 - E}{A} - e^{2\pi i s/N} & -1 \\ 1 & -e^{2\pi i s/N} \end{vmatrix} = 0,$$

$$-\left(\frac{E_0 - E}{A} - e^{2\pi is/N}\right)e^{2\pi is/N} + 1 = 0,$$

$$\frac{E_0 - E}{A} - e^{2\pi is/N} = e^{-2\pi is/N}.$$

Отже, дозволені рівні енергії

$$E_s = E_0 - 2A \cos \frac{2\pi s}{N},$$

$$s = 0, 1, \dots, N-1.$$

Цікаво порівняти наш результат із формулою для рівнів енергії  $\pi$ -електрона в лінійному незамкненому ланцюжку, яку ми отримали в Прикладі 4 до §12 прямим розрахунком визначника секулярного рівняння:

$$E_s = E_0 - 2A \cos \frac{\pi s}{N+1},$$

$$s = 1, 2, \dots, N.$$

Цей результат можна одержати й іншим шляхом. Справді, у випадку періодичної структури рівняння для коефіцієнтів  $C_n$

$$(E_0 - E)C_n - AC_{n+1} - AC_{n-1} = 0$$

можна задовольнити підстановкою

$$C_n \sim e^{i\alpha n}, \quad n = 1, 2, \dots$$

і в результаті отримати

$$(E_0 - E) - Ae^{i\alpha} - Ae^{-i\alpha} = 0,$$

звідки

$$E = E_0 - 2A \cos \alpha.$$

Кут  $\alpha$  визначаємо з граничних умов

$$C_0 = 0,$$

$$C_{N+1} = 0,$$

які не допускають можливості перебування електрона поза межами ланцюжка. Ці умови задовольняються, якщо взяти лінійну комбінацію розв'язків із додатною і від'ємною фазами,  $C_n \sim \sin \alpha n$ . Перша умова задовольняється тривіально, а друга — дає  $\alpha(N+1) = \pi s$ ,  $s = 1, 2, \dots, N$ , що й приводить нас до вписаного вище результату.

Розв'язки для замкнутого і незамкнутого ланцюжків є суттєво різними. Для замкнутого ланцюжка маємо лише парні гармоніки  $(0, 2\pi/N, 4\pi/N, \dots)$ , а для незамкнутого — повний ряд гармонік  $(\pi/(N+1), 2\pi/(N+1), 3\pi/(N+1), \dots)$ . Ми вже зупинялись у § 4 на обговоренні граничних умов, що накладаються на хвильові функції. Тут для наочної ілюстрації різниці цих розв'язків можна провести аналогію з дерев'яними музичними інструментами: ми легко розрізняємо звучання флейти і кларнета. Флейта — це циліндрична труба, яка поводить себе (внаслідок великого отвору поблизу закритого кінця) як відкрита з обох кінців і має як парні, так і непарні гармоніки. Між іншим, на якість звуку флейти впливає й резонанс порожнини рота виконавця. Кларнет — також циліндрична труба, але з одним закритим кінцем, і його звук має лише непарні гармоніки. Відсутність парних гармонік надає звучанню кларнета своєрідної “мелодійності”. Правда, пропуски парних гармонік збільшують інтервал між модами коливань, тому для кларнета властиві труднощі в техніці виконання. Ці труднощі не виникають в інструментів групи гобоя (гобой, англійський ріжок, фагот, контрафагот), які є кінчними трубами, а отже, з повним рядом гармонік, як циліндрична труба, що відкрита з обох кінців.

**Приклад. Молекула бензолу.** Випишемо енергетичні рівні замкнутого ланцюжка для  $N = 6$  і зобразимо їх на рис. 47.

Підрахуємо повну енергію основного стану, пам'ятаючи, що на кожному рівні можуть знаходитись два електрони з протилежно напрямленими спінами, а також ураховуючи, що другий рівень є двократно виродженим:

$$E = 2(E_0 - 2A) + 4(E_0 - A) = 6E_0 - 8A.$$

У розрахунку на один електрон ця енергія

$$\frac{E}{N} = E_0 - \frac{4}{3}A$$

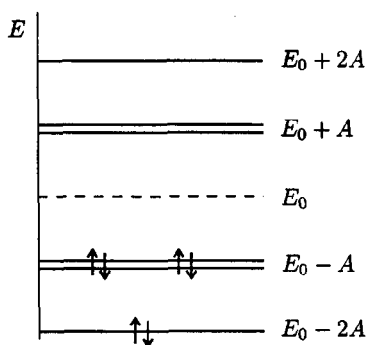


Рис. 47. Енергетичні рівні бензольного кільця.

і вона є найнижчою для можливих кільцевих молекул. До речі, вона є меншою, ніж у випадку, коли молекула бензолу розглядається як система з трьома незалежними подвійними зв'язками, енергія якої  $E/N = E_0 - A$ . Тобто, якщо електронам дозволити "бігати" по всьому кільцю, то молекула стає стабільнішою. Отже, молекула бензолу є найстійкішою. У цьому неважко переконатись, якщо підрахувати повну енергію у загальному випадку для  $N$  електронів:

$$E = \sum (E_0 - 2A \cos(2\pi s/N)),$$

причому підсумовування необхідно провести з урахуванням того, що на кожному рівні є два електрони, а частина рівнів — вироджені. Залишаємо читачеві цей простий, але цікавий розрахунок. Наведемо результат:

$$E = \begin{cases} NE_0 - 2A \cos^2 \frac{\pi}{2N} / \sin \frac{\pi}{2N}, & N - \text{непарне,} \\ NE_0 - 4A / \sin \frac{\pi}{N}, & N/2 - \text{непарне,} \\ NE_0 - 4A / \operatorname{tg} \frac{\pi}{N}, & N/2 - \text{парне.} \end{cases}$$

Число  $N$  у нашому випадку, зрозуміло, є парним. Величина

$$\epsilon = \frac{E - NE_0}{4AN}$$

як функція числа  $N$  зображена на рис. 48. Вона досягає мінімуму  $\epsilon = -1/3$  саме при  $N = 6$ . В границі  $N \rightarrow \infty$  маємо  $\epsilon = -1/\pi$ .

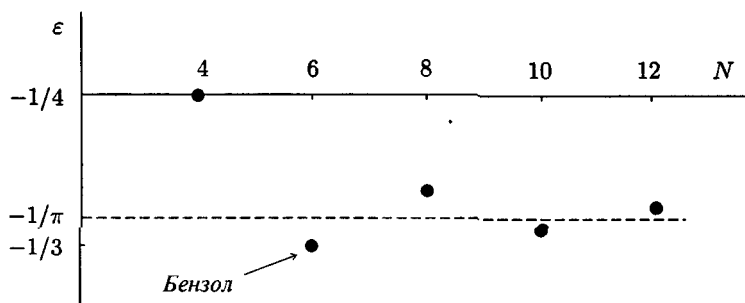


Рис. 48. Залежність енергії замкненого ланцюжка від кількості вузлів у розрахунку на один атом.

Таким чином, серед можливих кільцевих молекул у природі реалізується молекула бензолу. Цікаво, що серед віртуальних молекул найстійкіші ті молекули, для яких  $N/2$  є непарним,  $N = 10, 14, \dots$

Модель, яку ми розглянули, прямо стосується, як уже зазначалось, розрахунку електронного спектра кристала (наближення сильного зв'язку). Позначимо віддаль між вузлами ланцюжка, у яких знаходяться йони, через  $a$ ; довжина ланцюжка  $L = Na$ . Будемо вважати, що кількість вузлів є великою,  $N \rightarrow \infty$ . Уведемо хвильовий вектор  $k$ :

$$k = \frac{2\pi s}{L},$$

$$\frac{2\pi s}{N} = \frac{2\pi s}{L} a = ka.$$



Тепер рівні енергії

$$E = E_0 - 2A \cos ka$$

є квазінеперервними ( $\Delta k = 2\pi/L \rightarrow 0$ ) і утворюють зону шириною  $4A$ . При малих значеннях хвильового вектора

$$E = E_0 - 2A \left[ 1 - \frac{1}{2}(ka)^2 + \dots \right]$$

й енергія електрона як функція хвильового вектора  $k$  має вільночастинковий вигляд:

$$E = E_0 - 2A + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*},$$

де  $m^* = \hbar^2/2Aa^2$  — ефективна маса електрона, а величина  $(E_0 - 2A)$  визначає положення дна енергетичної зони.

## § 46. Варіаційний принцип

Розглянемо ще один підхід наближеного розв'язку рівняння Шредингера, який ґрунтується на принципі мінімальності енергії і називається варіаційним методом. Цей метод працює і при розв'язуванні задач, для яких стандартна теорія збурень не застосовна. Деякою мірою успіх варіаційного підходу залежить від інтуїції та досвіду. Ми вже мали з ним справу раніше в декількох задачах.

Розглянемо квантовомеханічну систему, що характеризується гамільтоніаном  $\hat{H}$ . Виберемо деяку підходящу функцію  $\psi = \psi(q)$  таку, щоб

$$\int |\psi|^2 dq = 1,$$

і підрахуємо з нею середнє значення  $\hat{H}$ :

$$\langle \hat{H} \rangle = \int \psi^* \hat{H} \psi dq.$$

Цю функцію називають пробною. Будемо вимагати, щоб малі зміни  $\psi$  не змінювали середнього  $\langle \hat{H} \rangle$ . Тобто при заміні  $\psi$  на  $\psi + \delta\psi$  варіація

$$\delta \langle \hat{H} \rangle = 0.$$

Ми сформулювали варіаційну задачу для функціонала  $\langle \hat{H} \rangle$  з додатковою умовою нормування на хвильову функцію. Цю додаткову умову можна зняти, як відомо, введенням множників Лагранжа. Підрахуємо варіацію  $\langle \hat{H} \rangle$ :

$$\delta \langle \hat{H} \rangle = \int \delta \psi^* \hat{H} \psi dq + \int \psi^* \hat{H} \delta \psi dq.$$

Віднімемо від неї варіацію умови нормування,

$$\delta \int \psi^* \psi dq = \int \delta \psi^* \psi dq + \int \psi^* \delta \psi dq,$$

помноживши її на множник Лагранжа  $E$ , і отримаємо рівняння на безумовний екстремум:

$$\int \delta \psi^* \hat{H} \psi dq - E \int \delta \psi^* \psi dq + \int \psi^* \hat{H} \delta \psi dq - E \int \psi^* \delta \psi dq = 0.$$

Уважаючи  $\delta \psi$  і  $\delta \psi^*$  незалежними, знаходимо дві умови на мінімум середнього значення гамільтоніана:

$$\int \delta \psi^* (\hat{H} \psi - E \psi) dq = 0,$$

$$\int \delta \psi (\hat{H} \psi^* - E \psi^*) dq = 0.$$

Другу умову отримуємо при попередньому “перекиданні” звичайним чином дії оператора  $\hat{H}$  з  $\delta \psi$  на  $\psi^*$ . Зважаючи на довільність варіації  $\delta \psi^*$ , з першої умови отримаємо стаціонарне рівняння Шрединґера

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

З другої умови виходить спряжене до нього рівняння, яке не вписуємо. Таким чином, варіаційний принцип твердить, що найбільш підходящою хвильовою функцією, яка приносить мінімум середнього значення гамільтоніана, є та, що задовольняє рівняння Шрединґера. Ми отримали важливий і цікавий результат, однак він не дає рецепта для розв’язку задачі в конкретних випадках. Перед тим як перейти до формулювання такого рецепта, отримаємо ще один важливий результат.

Нехай величина  $\psi$  є пробною хвильовою функцією для основного стану системи, а  $\varphi_n$  — власними функціями  $\hat{H}$ :

$$\hat{H}\varphi_n = E_n\varphi_n.$$

Розкладемо пробну функцію в ряд

$$\psi = \sum C_n \varphi_n$$

і обчислимо середнє значення гамільтоніана, тобто наближене значення енергії основного стану:

$$\begin{aligned} E &= \langle \hat{H} \rangle = \int \psi^* \hat{H} \psi dq \\ &= \sum_n \sum_{n'} C_n C_{n'}^* \int \varphi_{n'}^* \hat{H} \varphi_n dq \\ &= \sum_n \sum_{n'} C_n C_{n'}^* E_n \delta_{nn'} = \sum_n |C_n|^2 E_n. \end{aligned}$$

Далі робимо прості перетворення, пам'ятаючи, що  $\sum_n |C_n|^2 = 1$ :

$$\begin{aligned} E &= \sum_n E_n |C_n|^2 \\ &= \sum_n (E_n - E_0 + E_0) |C_n|^2 \\ &= \sum_n (E_n - E_0) |C_n|^2 + E_0 \sum_n |C_n|^2 \\ &= E_0 + \sum_n (E_n - E_0) |C_n|^2, \end{aligned}$$

де  $E_0$  — точне значення енергії основного стану системи. При будь-якому  $n$ , за означенням основного стану,  $E_n \geq E_0$  і отже, другий доданок у рівнянні є додатним, тому отримуємо:

$$E \geq E_0.$$

Нерівність говорить, що, яку б ми не взяли пробну функцію, завжди отримується значення енергії основного стану вище, ніж справжнє.

Нехай ми підібрали деяку нормовану пробну  $\psi$ -функцію, яка залежить від змінної  $q$  і, крім того, містить у собі вільні параметри  $a_1, a_2, \dots$ :

$$\psi = \psi(q; a_1, a_2, \dots),$$

$$\int |\psi(q; a_1, a_2, \dots)|^2 dq = 1.$$

Підрахуємо з її допомогою енергію

$$\begin{aligned} E(a_1, a_2, \dots) &= \langle \hat{H} \rangle \\ &= \int \psi^*(q; a_1, a_2, \dots) \hat{H} \psi(q; a_1, a_2, \dots) dq. \end{aligned}$$

Вона залежить від величин  $a_1, a_2, \dots$ , які ми маємо змогу підібрати з умови мінімальності енергії:

$$\frac{dE}{da_1} = 0, \quad \frac{dE}{da_2} = 0, \dots$$

Із цих рівнянь знаходимо значення  $\bar{a}_1, \bar{a}_2, \dots$ , які приносять мінімум енергії

$$E = E(\bar{a}_1, \bar{a}_2, \dots).$$

У результаті отримуємо верхню межу енергії основного стану. Ми очікуємо, що вона буде близькою до точного значення, якщо пробна функція подібна до справжньої. Успіх тут залежить від інтуїції та навичок.

Перейдемо до визначення збуджених станів. Знову підберемо деяку пробну функцію

$$\psi_1 = \psi_1(q; b_1, b_2, \dots)$$

з іншим набором вільних параметрів і також нормовану

$$\int |\psi_1(q; b_1, b_2, \dots)|^2 dq = 1.$$

Накладаємо, крім цього, ще додаткову умову ортогональності функції  $\psi_1$  до вже знайденої функції основного стану  $\psi$ :

$$\int \psi_1^*(q; b_1, b_2, \dots) \psi(q; a_1, a_2, \dots) dq = 0.$$

Знову підраховуємо середнє значення

$$\begin{aligned} E_1 &= E_1(b_1, b_2, \dots) \\ &= \int \psi_1^*(q; b_1, b_2, \dots) \hat{H} \psi_1(q; b_1, b_2, \dots) dq \end{aligned}$$

і просимо виконання умов екстремуму, які фіксують нам вільні параметри й енергію  $E_1$ :

$$\frac{dE_1}{db_1} = 0, \quad \frac{dE_1}{db_2} = 0, \dots$$

Зрозуміло, що додаткова умова приводить до зсуву  $E_1$  уверх щодо енергії основного стану. Цю процедуру можна продовжити і знайти, в принципі, усі хвильові функції та відповідні значення енергії.

Варіаційний підхід є потужним непертурбаційним методом розв'язку багатьох задач квантової механіки. Ґрунтується він на інтуїтивному усвідомленні того, що принцип мінімальності тісно пов'язаний з існуванням певної симетрії в задачі. Саме вона і вловлюється при “вгадуванні” пробної функції.

**Приклад 1. Ангармонічний осцилятор.** Задано гамільтоніан

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \alpha x^4.$$

Знайти енергію основного стану.

Бачимо, що в задачі є симетрія: заміна  $x$  на  $(-x)$  не змінює гамільтоніана. Тому пробну функцію основного стану вибираємо парною. Крім того, вона не має вузлів і повинна бути гладкою, щоб не “набігло” велике значення кінетичної енергії від другої похідної. Отже, нехай пробна функція основного стану

$$\psi = C e^{-a_1 x^2 - a_2 x^4 - a_3 x^6 + \dots},$$

причому

$$\int |\psi|^2 dx = 1.$$

Для простоти обірвемо ряд на квадратичному члені, і нехай  $a_1 = m\omega/2\hbar$ ,  $\omega$  — вільний параметр. З урахуванням умови нормування,

$$\psi = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-m\omega x^2/2\hbar}$$

— маємо хвильову функцію основного стану гармонічного осцилятора частотою  $\omega$ . Середнє значення енергії

$$E = \left\langle \frac{\hat{p}^2}{2m} \right\rangle + \alpha \langle x^4 \rangle$$

легко розрахувати:

$$\langle p^2/2m \rangle = \frac{\hbar\omega}{4},$$

$$\langle \alpha x^4 \rangle = 3\alpha \left( \frac{\hbar}{2m\omega} \right)^2.$$

Отже,

$$E = E(\omega) = \frac{\hbar\omega}{4} + 3\alpha \left( \frac{\hbar}{2m\omega} \right)^2.$$

Вільний параметр  $\omega$  знаходимо з умови

$$\frac{dE}{d\omega} = 0,$$

яка дає

$$\frac{\hbar}{4} - \frac{3}{4}\alpha \frac{\hbar^2}{m^2} \frac{2}{\omega^3} = 0,$$

тобто

$$\omega = \left( 6\alpha \frac{\hbar}{m^2} \right)^{1/3}.$$

Тепер знаходимо величину

$$E = \frac{3}{8} \left( 6\alpha \frac{\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3},$$

яка дає верхню межу для значення енергії основного стану  $E_0$ . Цікаво порівняти цей результат із результатом теорії збурень,

$$E = \frac{1}{2} \left( 3\alpha \frac{\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3},$$

а також із нерівністю, яку ми отримали в § 6 (приклад 2), застосовуючи принцип невизначеностей Гайзенберга:

$$E_0 \geq \frac{3}{8} \left( 2\alpha \frac{\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3}.$$

Отже, точне значення енергії основного стану ангармонічного осцилятора " $x^4$ " знаходиться в таких межах:

$$\frac{3}{8} \left( 2\alpha \frac{\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3} \leq E_0 \leq \frac{3}{8} \left( 6\alpha \frac{\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3}.$$

**Приклад 2. Основний стан  $N$ -вимірної ангармонічної осцилятора  $x^4$ . Гамільтоніан**

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \frac{\alpha}{N} |\mathbf{x}|^4,$$

де  $\alpha$  — константа зв'язку, а  $N$ -вимірні вектори  $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_N)$ ,  $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla = -i\hbar (\partial/\partial x_1, \dots, \partial/\partial x_N)$ .

Виберемо пробну хвильову функцію основного стану з двома варіаційними параметрами  $a$  та  $k$ :

$$\psi(x) = C e^{-ax^k},$$

$$x = |\mathbf{x}|.$$

З умови нормування

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_N \psi^2(x) = 1$$

знаходимо сталу  $C$ . Оскільки функція залежить від  $x$ , перейдемо до  $N$ -вимірних полярних координат і, проінтегрувавши за кутами, запишемо цю умову так:

$$\int_0^\infty \psi^2(x) dV_N = 1,$$

де об'єм  $N$ -вимірної кулі  $V_N = C_N x^N$ ,  $dV_N = NC_N x^{N-1} dx$ ,  $C_N = \pi^{N/2} / \Gamma(1 + N/2)$ ,  $\Gamma(x)$  — гамма-функція<sup>4</sup>. Інтегруючи, знаходимо

$$C = \frac{1}{\sqrt{C_N(2a)^{-N/k} \Gamma(1 + N/k)}}.$$

Для середнього значення енергії  $E = \langle \hat{H} \rangle$  після нескладних перетворень отримаємо

$$E = \frac{N}{\Gamma(1 + \frac{N}{k})} \frac{\hbar^2 k}{8m} (2a)^{2/k} \Gamma\left(2 + \frac{N-2}{k}\right) + \frac{\alpha \Gamma(\frac{4+N}{k})}{k \Gamma(1 + \frac{N}{k})} (2a)^{-4/k}.$$

З умови мінімуму  $dE/da = 0$  знаходимо

$$a = \frac{1}{2} \left\{ \frac{16m\alpha}{\hbar^2} \frac{\Gamma(\frac{4+N}{k})}{Nk^2 \Gamma(2 + \frac{N-2}{k})} \right\}^{k/6}.$$

---

<sup>4</sup>Сталу  $C_N$  легко знайдемо, якщо інтеграл

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_N e^{-x^2}$$

розрахувати двома способами. З одного боку,

$$I = \left( \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 e^{-x_1^2} \right)^N = (\sqrt{\pi})^N,$$

а з іншого —

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\infty e^{-x^2} NC_N x^{N-1} dx = \left\{ \text{заміна } x^2 = y \right\} = \frac{NC_N}{2} \int_0^\infty e^{-y} y^{\frac{N}{2}-1} dy \\ &= \frac{NC_N}{2} \Gamma\left(\frac{N}{2}\right) = C_N \Gamma\left(1 + \frac{N}{2}\right). \end{aligned}$$

Порівнюючи ці два вирази, знаходимо  $C_N = \pi^{N/2} / \Gamma(1 + N/2)$  і, зокрема, об'єми  $V_1 = 2x$ ,  $V_2 = \pi x^2$ ,  $V_3 = 4\pi x^3/3$ .



Тепер енергія на один ступінь вільності

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{8} \left( \frac{2\alpha\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3} E^*,$$

де

$$E^* = \left( \frac{k}{N} \right)^{1/3} \frac{\Gamma^{1/3} \left( \frac{4+N}{k} \right) \Gamma^{2/3} \left( 2 + \frac{N-2}{k} \right)}{\Gamma \left( 1 + \frac{N}{k} \right)}.$$

Якщо зафіксувати параметр  $k = 2$ , то ми отримаємо результат, знайдений у §40. Результати комп'ютерної мінімізації за параметром  $k$  подано в таблиці.

$N$	$k$	$E^*$
1	2.36692	1.41666
2	2.38570	1.24213
3	2.39768	1.17175
4	2.40593	1.13328
5	2.41196	1.10894
6	2.41653	1.09215
7	2.42012	1.07984
8	2.42302	1.07045
9	2.42539	1.06303
10	2.42738	1.05703
$\infty$	2.44949	1.00000

Як бачимо,  $\lim_{N \rightarrow \infty} E/N = 3(2\alpha\hbar^4/m^2)^{1/3}/8$ , причому цікаво, що ця границя не залежить від  $k$ .

**Приклад 3.** Знайти вираз для середнього значення повної енергії  $E$  через середні значення оператора збурення  $\hat{V}$ . Скористаємось теоремою про те, що середнє значення похідної ермітового оператора за деяким параметром  $\lambda$  дорівнює похідній від

середнього значення цього оператора за  $\lambda$  (див. приклад до §17):

$$\left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right\rangle = \frac{\partial E}{\partial \lambda},$$

$$E = \langle \hat{H} \rangle.$$

Якщо в ролі  $\lambda$  обрати параметр вмикання взаємодії в гамільтоніані  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}$ , то отримаємо, що

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \langle V \rangle.$$

Інтегруючи, маємо шуканий вираз

$$E = E^{(0)} + \int_0^1 \langle \hat{V} \rangle d\lambda.$$

Наприклад, для основного стану атома водню візьмемо за оператор збурення потенціальну енергію електрона  $\hat{V} = -e^2/r$ . Уводимо параметр  $\lambda$  шляхом заміни  $e^2$  на  $\lambda e^2$ . Середнє

$$\langle \lambda \hat{V} \rangle = -\lambda e^2 \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = -\frac{\lambda e^2}{a}, \quad a = \frac{\hbar^2}{me^2\lambda}.$$

Отже,  $\langle \hat{V} \rangle = -\lambda me^4/\hbar^2$ , а енергія

$$E = - \int_0^1 \lambda \frac{me^4}{\hbar^2} d\lambda = -\frac{me^4}{2\hbar^2}.$$

**Приклад 4.** Записати середнє значення повної енергії  $E$  через оператор збурення  $\hat{V}$ .

Помножимо рівняння Шредингера

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})\psi = E\psi$$

зліва на будь-яку функцію  $\varphi$ , не ортогональну до  $\psi$ , і проінтегруємо за змінними  $q$ :

$$\int \varphi(\hat{H}_0 + \hat{V})\psi dq = E \int \varphi\psi dq.$$

Користуючись самоспряженістю операторів  $\hat{H}_0$  та  $\hat{V}$ , “перекидаємо” їх дію на  $\varphi$ :

$$\int \psi(\hat{H}_0 + \hat{V})\varphi dq = E \int \varphi\psi dq.$$

Підберемо тепер  $\varphi$  такою, щоб

$$\hat{H}_0\varphi = 0,$$

і отримуємо цікавий результат

$$E = \int \psi\hat{V}\varphi dq / \int \varphi\psi dq.$$

Зокрема для основного стану атома водню, якщо взяти  $\hat{H}_0 = \hat{p}^2/2m$ , а  $\hat{V} = -e^2/r$ , то функція  $\varphi = 1$  і енергія

$$\begin{aligned} E &= - \int \frac{e^2}{r} e^{-r/a_B} d\mathbf{r} / \int e^{-r/a_B} d\mathbf{r} \\ &= \left\{ \text{заміна } x = r/a_B \right\} \\ &= - \frac{e^2}{a_B} \int_0^\infty e^{-x} x dx / \int_0^\infty e^{-x} x^2 dx = - \frac{e^2}{2a_B}, \end{aligned}$$

як і повинно бути.

Аналогічно для осцилятора, коли  $\hat{V} = m\omega^2 x^2/2$ :

$$E = \frac{m\omega^2}{2} \int_{-\infty}^\infty e^{-\xi^2/2} x^2 dx / \int_{-\infty}^\infty e^{-\xi^2/2} dx = \frac{\hbar\omega}{2},$$

$$\xi = x / \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}.$$

Простим підбором функції  $\varphi$  знаходимо й енергію збуджених станів. Виявляється, що знайдений тут шляхом застосування нескладних трюків вираз для повної енергії  $E$  через оператор збурення  $\hat{V}$  дає змогу отримати чимало нетривіальних результатів у теорії багаточастинкових систем.

## § 47. Теорія збурень, залежних від часу

Ми бачили, що для стаціонарних станів, коли оператор Гамільтона не залежить від часу, вдається знайти часову залежність хвильових функцій у явному вигляді. Якщо гамільтоніан залежить від часу, то знайти точний розв'язок рівняння Шредингера в загальному випадку неможливо. Причому оскільки енергія вже не є інтегралом руху, то змінюється й сама постановка задачі. Мова вже не може йти про обчислення власних значень гамільтоніана. Отже, задача зводиться лише до знаходження хвильових функцій у будь-який момент часу  $t$ . Якщо в гамільтоніані  $\hat{H}$  досліджуваної системи член  $\hat{V} = \hat{V}(t)$ , залежний від часу  $t$ , є малим у порівнянні з визначальною частиною  $H_0$ , то можна побудувати теорію збурень.

Нехай задана система з гамільтоніаном  $\hat{H}_0$ , що не залежить від часу. Розв'язок хвильового рівняння Шредингера нам уже відомий — це стаціонарні стани:

$$\psi_n^{(0)}(q, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} \psi_n^{(0)}(q).$$

Рівні енергії  $E_n^{(0)}$  та хвильові функції  $\psi_n^{(0)}(q)$  визначаємо з рівняння на власні значення та власні функції оператора  $\hat{H}_0$ :

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(0)}(q) = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}(q).$$

Нехай на систему накладається залежне від часу збурення  $\hat{V}(t)$ , так що повний гамільтоніан

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

Цим збуренням може бути, наприклад, взаємодія атома з електромагнітним полем. Нашим завданням є знаходження розв'язку нестационарного рівняння Шредингера

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

Оскільки система  $\psi_n^{(0)}(q, t)$  є повною, то шукану хвильову функцію  $\psi(q, t)$  розкладаємо в ряд:

$$\psi(q, t) = \sum_n C_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} \psi_n^{(0)}(q).$$

Коефіцієнти розкладу очевидно залежать від часу. Для розв'язку задачі потрібно знайти рівняння для них. Цей підхід, що запропонував Дірак, часто називають методом варіацій сталих. Назва походить від відомого методу з теорії диференціальних рівнянь.

Підставимо цей розклад у рівняння Шредингера:

$$\sum_n \left\{ i\hbar \dot{C}_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} \psi_n^{(0)}(q) + C_n(t) E_n^{(0)} e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} \psi_n^{(0)}(q) \right\} \\ = \sum_n \left\{ C_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} \hat{H}_0 \psi_n^{(0)}(q) + C_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} \hat{V}(t) \psi_n^{(0)}(q) \right\}.$$

Крапкою над  $C_n(t)$  позначена похідна за часом. Як бачимо, другий член у лівій частині рівняння скорочується з першим у правій. Помножимо обидві частини рівняння на  $\psi_m^{(0)*}(q)$  і проінтегруємо за  $q$ :

$$\sum_n i\hbar \dot{C}_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} \delta_{mn} = \sum_n C_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} V_{mn}(t),$$

де матричний елемент оператора збурення

$$V_{mn}(t) = \langle m | \hat{V}(t) | n \rangle = \int \psi_m^{(0)*}(q) \hat{V}(t) \psi_n^{(0)}(q) dq.$$

Перепишемо наше рівняння таким чином:

$$i\hbar \dot{C}_m(t) = \sum_n C_n(t) \tilde{V}_{mn}(t),$$

$$\tilde{V}_{mn}(t) = e^{i\omega_{mn}t} V_{mn}(t),$$

де частоти

$$\omega_{mn} = \frac{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}{\hbar}.$$

Між іншим, величини  $\tilde{V}_{mn}(t)$  є нічим іншим, як матричними елементами оператора  $\hat{V}(t)$  у зображенні взаємодії, про яке йшла мова у §18:

$$\tilde{V}_{mn}(t) = \langle m | e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} V(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} | n \rangle.$$

Припустимо, що збурення вмикається в деякий момент часу  $t = t_0$  і вимикається в момент  $t = t_1$ . Спостережувальні вели-

ни, зрозуміло, будуть залежати лише від різниці  $\tau = t_1 - t_0$ . Тобто кінцевий ефект залежатиме від того, як довго діє збурення, а не від того, коли воно вмикається чи вимикається. Очевидно також, що це не матиме місця у випадку, коли гамільтоніан ульової", тобто незбуреної, задачі залежить від часу. У цьому випадку важливо, у якому стані систему "захопить" збурення. нас цей випадок не цікавить, оскільки наш оператор  $\hat{H}_0$  не залежить від часу.

Отже, приймаємо, що

$$\hat{V}(t) = \begin{cases} \hat{V}(t), & t_0 \leq t \leq t_1, \\ 0, & t < t_0, \quad t > t_1. \end{cases}$$

Таким чином, при  $t < t_0$  наша фізична система перебуває в деякому початковому стані

$$\psi(q, t) = \psi_i^{(0)}(q, t),$$

— номер стану, у якому знаходиться система. А при  $t > t_1$

$$\psi(q, t) = \psi_f^{(0)}(q, t),$$

індекс  $f$  — номер цього стану. Індеси  $i$  та  $f$  скорочено позначають сукупність квантових чисел, що характеризують початковий (initial) та кінцевий (final) стани.

Поставимо тепер питання: до якого ж кінцевого стану  $f$  прийде система під дією збурення  $\hat{V}(t)$  за час  $\tau = t_1 - t_0$ , якщо вона вартувала з початкового стану  $i$ ? Знайдемо ймовірність такого переходу. Для цього потрібно знайти спочатку його амплітуду ймовірності, тобто коефіцієнт  $C_f(t)$ . Запишемо ряд теорії збурень

$$C_n(t) = C_n^{(0)}(t) + C_n^{(1)}(t) + C_n^{(2)}(t) + \dots$$

и вже не виписуємо явно біля поправок  $C_n^{(\nu)}(t)$  параметр вмирення взаємодії  $\lambda$ , тримаючи його в пам'яті. При відсутності збурення всі поправки, починаючи з першої, дорівнюють нулеві,

$$C_n^{(\nu)}(t) = 0, \quad \nu = 1, 2, \dots,$$

нульове наближення, як і в стаціонарній теорії збурень,

$$C_n^{(0)}(t) = \delta_{ni}.$$

Порівнюючи зліва і справа в рівнянні для  $C_n(t)$  множники при однакових степенях параметра  $\lambda$ , знаходимо такий ланцюжок рівнянь:

$$i\hbar\dot{C}_m^{(1)}(t) = \sum_n C_n^{(0)}(t)\tilde{V}_{mn}(t),$$

$$i\hbar\dot{C}_m^{(2)}(t) = \sum_n C_n^{(1)}(t)\tilde{V}_{mn}(t),$$

.....

З першого рівняння

$$i\hbar\dot{C}_m^{(1)}(t) = \tilde{V}_{mi}(t)$$

маємо

$$C_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t \tilde{V}_{mi}(t') dt'.$$

Ми знайшли розв'язок задачі в першому наближенні, а саме: амплітуда ймовірності того, що за час  $\tau = t_1 - t_0$  дії збурення з моменту  $t_0$  до  $t_1$  система перейшла зі стану  $i$  в стан  $f$ ,

$$C_f^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^{t_1} \tilde{V}_{fi}(t') dt'.$$

Відповідно ймовірність такого переходу

$$W_{i \rightarrow f} = |C_f^{(1)}|^2$$

або в явній формі

$$W_{i \rightarrow f} = \left| \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^{t_1} \tilde{V}_{fi}(t') dt' \right|^2.$$

У більшості задач, як правило, користуються саме цією формулою першого наближення.

Перейдемо до обчислення вищих поправок. Маємо:

$$i\hbar\dot{C}_m^{(2)}(t) = \sum_n \tilde{V}_{mn}(t) \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t \tilde{V}_{ni}(t'') dt''.$$

Отже,

$$C_m^{(2)}(t) = \sum_n \left( \frac{1}{i\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t \tilde{V}_{mn}(t') dt' \int_{t_0}^{t'} \tilde{V}_{ni}(t'') dt''.$$

Цей вираз можна записати ще й так:

$$C_m^{(2)}(t) = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \langle m | \tilde{V}(t') \tilde{V}(t'') | i \rangle,$$

де оператор збурення у представленні взаємодії

$$\tilde{V}(t') = e^{(i/\hbar)\hat{H}_0 t'} \hat{V}(t') e^{-(i/\hbar)\hat{H}_0 t'}.$$

Бачимо, що друга поправка визначається матричним елементом від добутку двох операторів збурення в різні моменти часу.

Так само легко знайти і наступні поправки. Якщо їх додати, то результат для  $C_f$  можна записати знову як матричний елемент від оператора  $\hat{S} = \hat{S}(t, t_0)$ , що зображується рядом:

$$\hat{S}(t_1, t_0) = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^{t_1} \tilde{V}(t') dt' + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^{t_1} dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \tilde{V}(t') \tilde{V}(t'') + \dots,$$

$$C_f = \langle f | \hat{S}(t_1, t_0) | i \rangle.$$

Ця, як її називають,  $\hat{S}$ -матриця, або матриця розсіяння, відіграє центральну роль у нерелятивістській та релятивістській теоріях квантових переходів.

Під терміном “квантові переходи” ми розуміємо і переходи в атомах, і розсіяння частинок на силових центрах, і зіткнення частинок, у результаті чого народжуються інші частинки, тобто явища, у яких відбуваються переходи з одного стану в інший. Саме позначення цього оператора походить від англійського слова scattering або німецького Streuung. Вимірювання ймовірностей у процесі зіткнень частинок наводить на думку, що саме  $\hat{S}$ -матриця є основною спостережувальною величиною, оскільки через її матричні елементи розраховуються ці ймовірності. Іншими словами, теорію можна будувати в термінах  $\hat{S}$ -матриці без введення поняття взаємодії чи поля, беручи до уваги як аксіоми умови причинності та інваріантності стосовно до перетворень Лоренца. Саме з аналізу того, що насправді вимірюється у фізиці елементарних частинок, В. Гайзенберг і поклав початок цьому, так званому аксіоматичному підходу у квантовій теорії.



## § 48. Ймовірність квантового переходу за одиницю часу

Важливою характеристикою квантових переходів є їхня швидкість. З уваги на це розрахуємо цю величину в простому випадку, коли збурення протягом часу його дії є сталим:

$$\tilde{V}_{fi}(t) = e^{i\omega_{fi}t} V_{fi}, \quad t_0 \leq t \leq t_1,$$

$V_{fi}$  не залежить від  $t$ . Отже, повна ймовірність переходу в першому наближенні теорії збурень

$$W_{i \rightarrow f} = \left| \frac{1}{i\hbar} V_{fi} \int_{t_0}^{t_1} e^{i\omega_{fi}t'} dt' \right|^2.$$

Інтегруючи, маємо

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{|V_{fi}|^2}{\hbar^2} \left| \frac{e^{i\omega_{fi}t_1} - e^{i\omega_{fi}t_0}}{i\omega_{fi}} \right|^2,$$

або

$$\begin{aligned} W_{i \rightarrow f} &= \frac{|V_{fi}|^2}{\hbar^2} \left| e^{i\omega_{fi}t_0} \frac{(e^{i\omega_{fi}\tau} - 1)}{i\omega_{fi}} \right|^2 \\ &= \frac{|V_{fi}|^2}{\hbar^2} \left| 2e^{i\omega_{fi}t_0} \frac{e^{i\omega_{fi}\tau/2}}{\omega_{fi}} \sin \frac{\omega_{fi}\tau}{2} \right|^2 \\ &= 4 \frac{|V_{fi}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2[(\omega_{fi}\tau)/2]}{\omega_{fi}^2}. \end{aligned}$$

Підрахуємо ймовірність переходу, коли  $\tau \rightarrow \infty$ , а фактично це означає, що  $\omega_{fi}\tau \gg 1$ . Тому дивимось на вираз  $\sin^2 \frac{\omega_{fi}\tau}{2} / \left(\frac{\omega_{fi}}{2}\right)^2$  як на одне з представлень  $\delta$ -функції (див. §4):

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 \frac{\omega_{fi}\tau}{2}}{\tau \left(\frac{\omega_{fi}}{2}\right)^2} = \pi \delta \left( \frac{\omega_{fi}}{2} \right).$$

Отже, при великих значеннях  $\tau$  повна ймовірність

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{|V_{fi}|^2}{\hbar^2} \tau \pi \delta \left( \frac{\omega_{fi}}{2} \right),$$

а швидкість квантових переходів

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{dW_{i \rightarrow f}}{d\tau}$$

дорівнює

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{|V_{fi}|^2}{\hbar^2} \pi \delta\left(\frac{\omega_{fi}}{2}\right).$$

Беручи до уваги властивість  $\delta$ -функції,

$$\begin{aligned} \delta\left(\frac{\omega_{fi}}{2}\right) &= \delta\left(\frac{E_f^{(0)} - E_i^{(0)}}{2\hbar}\right) \\ &= 2\hbar \delta\left(E_f^{(0)} - E_i^{(0)}\right), \end{aligned}$$

остаточно знаходимо

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fi}|^2 \delta\left(E_f^{(0)} - E_i^{(0)}\right).$$

Дельта-функція в цьому виразі забезпечує виконання закону збереження енергії при квантових переходах.

Якщо кінцевий стан характеризується неперервним квантовим числом  $f$ , то швидкість переходу з початкового стану в будь-який кінцевий отримуємо інтегруванням за всіма значеннями  $f$ :

$$\begin{aligned} w &= \frac{2\pi}{\hbar} \int |V_{fi}|^2 \delta\left(E_f^{(0)} - E_i^{(0)}\right) df \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \int |V_{fi}|^2 \delta\left(E_f^{(0)} - E_i^{(0)}\right) \frac{df}{dE_f^{(0)}} dE_f^{(0)}. \end{aligned}$$

Уведемо величину

$$\rho_f(E_f^{(0)}) = \frac{df}{dE_f^{(0)}},$$

яку назвемо густиною кінцевих станів і яка дорівнює кількості станів на одиничний інтервал енергії. Тепер інтегрування легко виконати:

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \rho_f(E_i^{(0)}) |V_{fi}|^2.$$

Таким чином, інтенсивність квантових переходів визначається величиною квадрата матричного елемента оператора збурення та густиною кінцевих станів при початковій енергії. Ця формула відома як золоте правило Фермі<sup>5</sup>.

## § 49. Розсіяння нейтронів у конденсованих тілах

Як приклад застосування нестационарної теорії збурень дослідимо проблему розсіяння нейтронів у речовині. Будемо вважати, що стан речовини при проходженні нейтрона не змінюється. Іншими словами, розглядаємо пружне розсіяння, коли нейтрон не втрачає своєї енергії. Стан нейтрона до розсіяння характеризується хвильовим вектором  $\mathbf{k}$ , а початкова хвильова функція є плоскою хвилею:

$$\psi_i^{(0)} = |i\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}.$$

Після розсіяння маємо знову вільний нейтрон, але зі зміненим за напрямком хвильовим вектором  $\mathbf{k}'$  і хвильовою функцією

$$\psi_f^{(0)} = |f\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}}.$$

Оскільки розсіяння пружне, то  $|\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}|$ . Імовірність такого переходу за одиницю часу

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k}' | \hat{V} | \mathbf{k} \rangle|^2 \delta \left( \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right),$$

де

$$\hat{V} = \sum_{j=1}^N \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|)$$

— енергія сильної взаємодії нейтрона з ядрами атомів середовища, у якому відбувається розсіяння. Радіус-вектор  $\mathbf{R}_j$  задає

---

<sup>5</sup>Енріко Фермі (1901–1954) — італійський фізик, у 1942 році побудував перший ядерний реактор у лабораторії Чиказького університету, брав участь у створенні та випробовуванні американської атомної бомби. Лауреат Нобелівської премії 1938 року за відкриття штучної радіоактивності, спричиненої бомбардуванням повільними нейтронами.

положення  $j$ -го ядра. Матричний елемент

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{k}' | \hat{V} | \mathbf{k} \rangle &= \int \frac{e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} \sum_{j=1}^N \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|) \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{V} \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j} \int e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)} \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|) d\mathbf{r},\end{aligned}$$

де ми ввели вектор

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k},$$

який називають імпульсом передачі. Інтеграл не залежить від  $\mathbf{R}_j$ , і матричний елемент

$$\langle \mathbf{k}' | \hat{V} | \mathbf{k} \rangle = \frac{\sqrt{N}}{V} \nu_q \rho_q,$$

де коефіцієнт Фур'є енергії взаємодії

$$\nu_q = \int e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}} \Phi(R) d\mathbf{R},$$

а величина

$$\rho_q = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j}$$

має зміст коефіцієнта Фур'є флюктуації числа атомів середовища. Таким чином,

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{N}{V^2} |\nu_q|^2 |\rho_q|^2 \delta \left( \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right).$$

Підрахуємо повну ймовірність розсіяння у всіх напрямках:

$$w = \sum_{\mathbf{k}'} w_{i \rightarrow f} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k}' w_{i \rightarrow f} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\Omega \int k'^2 dk' w_{i \rightarrow f}.$$

Ми перейшли до сферичної системи координат, причому  $d\Omega$  є елементом тілесного кута, у якому розсіюється нейтрон.

Уведемо переріз розсіяння як відношення величини  $w$  до початкової густини потоку налітаючого нейтрона:

$$\sigma = w / \left( \frac{\hbar k}{m} \times \frac{1}{V} \right),$$

$$\sigma = \frac{mV}{\hbar k} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\Omega \int k'^2 \frac{2\pi}{\hbar} \frac{N}{V^2} |\nu_q|^2 |\rho_q|^2 \times \delta \left( \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) dk'.$$

Використаємо властивість  $\delta$ -функції:

$$\delta \left( \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) = \frac{\delta(k' - k)}{\hbar^2 k/m}.$$

Тепер інтеграл легко беремо, і для диференціального перерізу розсіяння остаточно знаходимо:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{m\nu_q}{2\pi\hbar^2} \right)^2 N S_q,$$

тут

$$S_q = |\rho_q|^2$$

є структурним фактором конденсованого тіла, причому

$$q = |\mathbf{k}' - \mathbf{k}| = \sqrt{\mathbf{k}'^2 - 2\mathbf{k}\mathbf{k}' + \mathbf{k}^2} = 2k \sin \frac{\theta}{2},$$

де кут розсіяння  $\theta = \widehat{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ .

Якщо нейтрон розсіється на одному атомі, то  $N = 1$ ,  $S_q = 1$  і диференціальний переріз

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{m\nu_q}{2\pi\hbar^2} \right)^2.$$

Інтенсивність розсіяння на  $N$  невзаємодіючих центрах є диференціальним перерізом розсіяння на одному центрі, збільшеним у  $N$  разів:

$$I_q^0 = N \left( \frac{m\nu_q}{2\pi\hbar^2} \right)^2.$$

Таким чином, відношення інтенсивності розсіяння в конденсованому тілі на взаємодіючих атомах до  $I_q^0$  дорівнює структурному

факторові:

$$\frac{I_q}{I_q^0} = S_q.$$

Це дозволяє визначати в дифракційних експериментах структуру речовини. На рис. 49 зображений структурний фактор рідкого  $^4\text{He}$ , отриманий у дослідях з розсіяння нейтронів та рентгенівських променів.

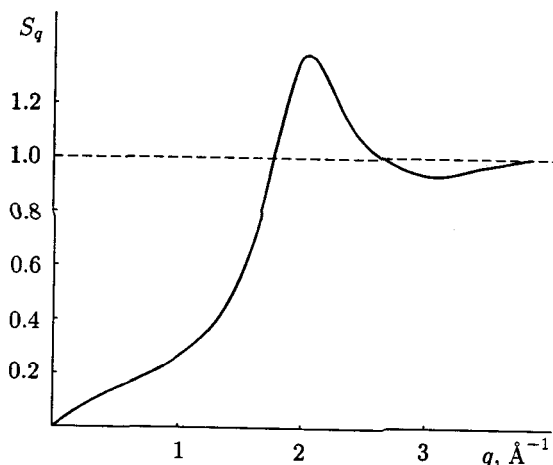


Рис. 49. Структурний фактор рідкого  $^4\text{He}$  при  $T=0^\circ\text{K}$ .

Ми говорили весь час про розсіяння нейтронів, однак результат залишається тим самим, якщо розсіюються будь-які частинки: електрони,  $\alpha$ -частинки, фотони і т.д. Між іншим, звідси отримуємо і формулу Резерфорда для перерізу розсіяння  $\alpha$ -частинок на атомних ядрах. Справді,  $\alpha$ -частинка взаємодіє з ядром за законом Кулона,  $\nu_q = 4\pi e^2 Z/q^2$ , де  $Z$  — заряд ядра:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{2me^2 Z}{p^2} \right)^2,$$

$$p = \hbar q$$

— формула Резерфорда.

## § 50. Квантові переходи під дією раптових збурень

Цікавими є задачі, коли збурення діє раптово, тобто зміна гамільтоніана відбувається за час  $\tau < 1/\omega_{fi}$ . Як приклад такої раптової зміни можна навести зміну заряду атомного ядра при  $\beta$ -розпаді. Час проходження  $\beta$ -частинки через оболонку ядра атома є малим у порівнянні з періодом обертання електрона навколо ядра, так що зміну заряду можна вважати миттєвою.

Хвильова функція системи  $\psi_i^{(0)}$  при таких раптових змінах “не встигає” змінитись, але вона не є власною функцією нового гамільтоніана. Отже, стан  $\psi_i^{(0)}$  уже не є стаціонарним. Перехід у стаціонарний стан  $\psi_f$  з новим гамільтоніаном розраховуємо за загальним правилом, що випливає з принципу суперпозиції. Розкладаємо хвильову функцію  $\psi_i^{(0)}$  у ряд за повною системою власних функцій нового гамільтоніана

$$\psi_i^{(0)} = \sum_f C_{fi} \psi_f.$$

Коефіцієнти розкладу

$$C_{fi} = \int \psi_f^*(q) \psi_i^{(0)}(q) dq,$$

згідно з принципом суперпозиції, і визначають шукану ймовірність такого переходу  $|C_{fi}|^2 = W_{i \rightarrow f}$ :

$$W_{i \rightarrow f} = \left| \int \psi_f^*(q) \psi_i^{(0)}(q) dq \right|^2.$$

Як приклад розрахуємо ймовірність того, що лінійний гармонічний осцилятор залишиться в основному стані, якщо раптові збурення змінює його масу і частоту:  $m, \omega \rightarrow m', \omega'$ . Маємо

$$W_{0 \rightarrow 0'} = |\langle 0|0' \rangle|^2,$$

де хвильові функції

$$\langle x|0 \rangle = \left( \frac{m\omega}{\pi \hbar} \right)^{1/4} e^{-m\omega x^2/2\hbar},$$

$$\langle x|0' \rangle = \left( \frac{m'\omega'}{\pi \hbar} \right)^{1/4} e^{-m'\omega' x^2/2\hbar}.$$

Рахуємо матричний елемент:

$$\begin{aligned} W_{0 \rightarrow 0'} &= \left| \left( \frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \left( \frac{m'\omega'}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ -\frac{x^2}{2} \left( \frac{m'\omega'}{\hbar} + \frac{m\omega}{\hbar} \right) \right] dx \right|^2 \\ &= \left| \left( \frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \left( \frac{m'\omega'}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{m'\omega' + m\omega}} \right|^2. \end{aligned}$$

Остаточно

$$W_{0 \rightarrow 0'} = \sqrt{\frac{m\omega}{m'\omega'}} \frac{2}{1 + \frac{m\omega}{m'\omega'}}.$$

Зрозуміло, що при  $m\omega = m'\omega'$ , імовірність  $W_{0 \rightarrow 0'} = 1$ .



## ГЛАВА IX

### ВЗАЄМОДІЯ АТОМА З ЕЛЕКТРОМАГНІТНИМ ПОЛЕМ

#### § 51. Квантування вільного електромагнітного поля

Для послідовного квантовомеханічного опису явищ, які спостерігаються при взаємодії атома речовини з електромагнітним полем, нам необхідно провести квантування поля. Нагадаємо, що першопопитовком до створення самої квантової теорії став постулат Планка про квантування енергії електромагнітного поля. Важливим є також і те, що в результаті побудови квантової теорії електромагнітного поля узагальнювались ідеї й поняття, потрібні для створення квантової теорії поля як фундаменту фізики елементарних частинок.

Будемо виходити з класичного опису електромагнітного поля і представимо його у вигляді набору гармонічних осциляторів. Далі за звичайною схемою квантової механіки здійснимо перехід від класичних осциляторів до квантових. Тим самим ми будемо розглядати електромагнітне поле як сукупність квантових осциляторів. Задача полягає в знаходженні явного вигляду операторів фізичних величин поля (гамільтоніан, векторний потенціал, напруженості електричного й магнітного полів), обчисленні його енергетичних рівнів та хвильових функцій. Це дасть також змогу ввести поняття фотона.

Для виконання цієї програми діємо таким чином. При відсутності зарядів і струмів, тобто для вільного електромагнітного поля, його скалярний потенціал може бути вибраний рівним нулеві. Векторний потенціал  $\mathbf{A} = \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  як функція просторових координат  $\mathbf{r}$  і часу  $t$  задовольняє умову поперечності поля

$$\operatorname{div} \mathbf{A} = 0.$$

Напруженості електричного та магнітного полів

$$\mathcal{E} = -\frac{1}{c}\dot{\mathbf{A}}, \quad \mathcal{H} = \text{rot } \mathbf{A}.$$

Рівняння Максвелла зводиться до хвильового рівняння

$$\frac{1}{c^2}\ddot{\mathbf{A}} - \nabla^2 \mathbf{A} = 0.$$

Будемо розглядати поле в скінченій області об'єму  $V$ , яка має форму куба з ребром  $L$ ,  $V = L^3$ . Розкладаємо векторний потенціал  $\mathbf{A}$  в ряд Фур'є, накладаючи граничні умови періодичності:

$$\mathbf{A} = \sqrt{\frac{4\pi c^2}{V}} \sum_{\mathbf{k}} (\mathbf{a}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \mathbf{a}_{\mathbf{k}}^* e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}).$$

Такий запис ряду Фур'є підкреслює, що  $\mathbf{A}$  — величина дійсна,  $\mathbf{A}^* = \mathbf{A}$ ; множник перед сумою введений для зручності.

З умови поперечності поля випливає, що комплексні вектори  $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}$  є ортогональними до хвильового вектора  $\mathbf{k}$ :

$$(\mathbf{k} \mathbf{a}_{\mathbf{k}}) = 0.$$

Із хвильового рівняння отримуємо рівняння гармонічного осцилятора для  $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}$ :

$$\frac{1}{c^2}\ddot{\mathbf{a}}_{\mathbf{k}} + k^2 \mathbf{a}_{\mathbf{k}} = 0.$$

У зв'язку з цим коефіцієнти  $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}$  мають гармонічну залежність від часу з частотою  $\omega_{\mathbf{k}} = kc$ ,

$$\mathbf{a}_{\mathbf{k}} \sim e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t}.$$

Для  $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}$  у показнику експоненти фіксуємо знак “—”, тоді для  $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}^*$  матимемо знак “+”. Узагалі кажучи, ми повинні взяти для  $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}$  та  $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}^*$  лінійну комбінацію гармонік із додатними та від'ємними частотами. Однак остаточний результат залишиться тим самим, якщо під знаком суми за  $\mathbf{k}$  в доданках із додатною частотою для  $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}$  та від'ємною частотою для  $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}^*$  замінити  $\mathbf{k}$  на  $-\mathbf{k}$  і провести прості перепозначення.

Обчислимо повну енергію в об'ємі  $V$ :

$$E = \frac{1}{8\pi} \int (\mathcal{E}^2 + \mathcal{H}^2) d\mathbf{r} = \frac{1}{8\pi} \int \left( \frac{1}{c^2} \dot{\mathbf{A}}^2 + [\nabla \mathbf{A}]^2 \right) d\mathbf{r}.$$

Підставляючи у вираз для  $E$  розклад потенціалу  $A$ , запишемо енергію поля через величини  $a_k$  та  $a_k^*$ . При цьому двократне підсумовування за хвильовими векторами, що виникає у виразі для  $E$  внаслідок його квадратичної форми за  $A$ , зводиться після інтегрування за просторовими змінними з використанням інтегрального представлення символу Кронекера

$$\delta_{k,k'} = \frac{1}{V} \int e^{ir(k-k')} d\mathbf{r}$$

до однократного:

$$E = \frac{c^2}{2} \sum_k \left\{ \frac{1}{c^2} \dot{a}_k \dot{a}_{-k} + \frac{2}{c^2} \dot{a}_k \dot{a}_k^* + \frac{1}{c^2} \dot{a}_k^* \dot{a}_{-k}^* + ([k a_k][k a_{-k}]) + 2([k a_k][k a_k^*]) + ([k a_k^*][k a_{-k}^*]) \right\}$$

Далі, використовуючи рівності

$$\dot{a}_k = -i\omega_k a_k, \quad \dot{a}_k^* = i\omega_k a_k^*,$$

що впливають із часової залежності величини  $a_k$ , розписуємо доданки з векторними добутками. Наприклад,

$$([k a_k][k a_{-k}]) = ([a_k[k a_{-k}]]k) = k^2 a_k a_{-k},$$

де враховано умову поперечності. У результаті отримуємо, що перший і четвертий та третій й останній доданки у виразі для  $E$  скорочуються, а решта дають

$$E = 2 \sum_k \omega_k^2 |a_k|^2.$$

Перейдемо тепер від комплексних величин  $a_k$ ,  $a_k^*$  до дійсних

$$Q_k = a_k + a_k^*, \quad \dot{Q}_k = i\omega_k (a_k^* - a_k).$$

Обернені рівності:

$$a_k = \frac{1}{2} \left( Q_k - \frac{\dot{Q}_k}{i\omega_k} \right), \quad a_k^* = \frac{1}{2} \left( Q_k + \frac{\dot{Q}_k}{i\omega_k} \right).$$

У нових величинах повна енергія поля

$$E = \frac{1}{2} \sum_k (\dot{Q}_k^2 + \omega_k^2 Q_k^2).$$

Унаслідок поперечності поля вектор  $\mathbf{a}_k$  є перпендикулярним до хвильового вектора  $\mathbf{k}$ , тобто вектори  $\mathbf{a}_k$ , а також  $\mathbf{Q}_k$  лежать у площині, перпендикулярній до  $\mathbf{k}$ . Тому в цій площині  $\mathbf{Q}_k$  має дві компоненти  $Q_{k,1}$  та  $Q_{k,2}$ :

$$\mathbf{Q}_k = \sum_{\alpha=1,2} \mathbf{e}_{k,\alpha} Q_{k,\alpha},$$

де  $\mathbf{e}_{k,\alpha}$  — одиничний вектор поляризації,

$$\mathbf{e}_{k,\alpha} \mathbf{e}_{k,\alpha'} = \delta_{\alpha\alpha'}.$$

З урахуванням цього повна енергія електромагнітного поля набуває вигляду

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1,2} \sum_k (\dot{Q}_{k,\alpha}^2 + \omega_k^2 Q_{k,\alpha}^2).$$

Цей вираз є не що інше, як сума енергій сукупності незалежних гармонічних осциляторів з узагальненими координатами  $Q_{k,\alpha}$  і масами  $m = 1$ . Це дозволяє нам інтерпретувати поле як сукупність гармонічних осциляторів, причому кожен гармоніку поля з хвильовим вектором  $\mathbf{k}$ , частотою  $\omega_k = kc$  і поляризацією  $\alpha$  зіставляємо з лінійним гармонічним осцилятором. Процедуру, яку ми провели вище, називають розкладом поля на гармонічні осцилятори.

До цього часу ми мали класичний опис. З метою квантування поля перейдемо від енергії до функції Гамільтона, увівши узагальнені імпульси  $P_{k,\alpha}$ :

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1,2} \sum_k (P_{k,\alpha}^2 + \omega_k^2 Q_{k,\alpha}^2),$$

$$P_{k,\alpha} = \dot{Q}_{k,\alpha}.$$

Тепер рівняння поля набувають вигляду канонічних рівнянь Гамільтона в класичній механіці:

$$\dot{Q}_{\mathbf{k},\alpha} = \frac{\partial H}{\partial P_{\mathbf{k},\alpha}}, \quad \dot{P}_{\mathbf{k},\alpha} = -\frac{\partial H}{\partial Q_{\mathbf{k},\alpha}}.$$

Справді, перше рівняння зводиться до введеного означення узагальненого імпульсу, а друге рівняння дає

$$\dot{P}_{\mathbf{k},\alpha} = -\omega_k^2 Q_{\mathbf{k},\alpha},$$

або

$$\ddot{Q}_{\mathbf{k},\alpha} + \omega_k^2 Q_{\mathbf{k},\alpha} = 0.$$

Якщо нагадати зв'язок вектора  $Q_{\mathbf{k}}$  з  $a_{\mathbf{k}}$ , то ми знову дістанемо звідси рівняння для  $a_{\mathbf{k}}$ , яке є хвильовим рівнянням для векторного потенціалу  $A$  і до якого зводяться у нашому випадку рівняння Максвелла.

Тепер за загальною схемою квантової механіки вводимо відповідні оператори. Оператор Гамільтона

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1,2} \sum_{\mathbf{k}} (\hat{P}_{\mathbf{k},\alpha}^2 + \omega_k^2 \hat{Q}_{\mathbf{k},\alpha}^2),$$

а канонічно спряжені координати та імпульси замінюємо операторами, підкоряючи їх відомим комутаційним співвідношенням

$$\hat{Q}_{\mathbf{k},\alpha} \hat{P}_{\mathbf{k}',\alpha'} - \hat{P}_{\mathbf{k}',\alpha'} \hat{Q}_{\mathbf{k},\alpha} = i\hbar \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\alpha\alpha'}.$$

Знаходження власних функцій та власних значень гамільтоніана  $\hat{H}$ , що визначають квантовий стан поля та його енергетичні рівні, — задача нескладна, оскільки вона зводиться до осциляторної. Власні функції

$$\Psi_{\dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots} \equiv |\dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots\rangle = \prod_{\mathbf{k}} \prod_{\alpha} |N_{\mathbf{k},\alpha}\rangle,$$

де  $|N_{\mathbf{k},\alpha}\rangle$  — хвильова функція лінійного гармонічного осцилятора з квантовим числом  $N_{\mathbf{k},\alpha} = 0, 1, 2, \dots$ . Енергетичні рівні

$$E_{\dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} \hbar \omega_k \left( N_{\mathbf{k},\alpha} + \frac{1}{2} \right).$$

Таким чином, стан електромагнітного поля визначається набором квантових чисел  $\{\dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots\}$ , які в свою чергу визначають номери збуджених станів осциляторів. Основний (вакуумний) стан поля — це стан, для якого всі квантові числа  $N_{\mathbf{k},\alpha} = 0$ :

$$E_0 = E_{\dots,0,\dots} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} \hbar \omega_{\mathbf{k}} / 2.$$

Якщо один з осциляторів із хвильовим вектором  $\mathbf{k}$  і поляризацією  $\alpha$  знаходиться в першому збудженому стані  $N_{\mathbf{k},\alpha} = 1$ , а решта — в основному, то енергія поля дорівнює  $E_0 + \hbar \omega_{\mathbf{k}}$ . Перехід поля в такий збуджений стан можна інтерпретувати як виникнення кванта електромагнітного поля — фотона, енергія якого дорівнює  $\hbar \omega_{\mathbf{k}}$ , хвильовий вектор —  $\mathbf{k}$ , поляризація —  $\alpha$ . Збільшення значення числа  $N_{\mathbf{k},\alpha}$  означає народження нових фотонів цього ж “сорту”. Отже, число  $N_{\mathbf{k},\alpha}$  — це є число фотонів із частотою  $\omega_{\mathbf{k}} = kc$ , напрямком поширення  $\mathbf{k}/k$  і поляризацією  $\alpha$ . Поняття кванта поля як частинки вперше ввів А. Айнштейн у 1905 році в роботі з фотоэффекту, де він застосував до пояснення цього явища квантову гіпотезу М. Планка. У цій роботі припускається, що квантування енергії відбувається не тільки в актах поглинання та випромінювання світла чорним тілом, а й те, що квантові властивості притаманні самому світлу. Сама назва “фотон”, як уже зазначалось, виникла пізніше, у 1929 році: її ввів у вжиток американський фізик-хімік Г. Н. Льюїс.

У зв'язку з інтерпретацією поля як сукупності фотонів, зручно, замість операторів  $Q_{\mathbf{k},\alpha}$ ,  $P_{\mathbf{k},\alpha}$ , ввести їхні лінійні комбінації — так звані оператори породження та знищення фотонів. Ці оператори добре відомі нам із задачі про лінійний гармонічний осцилятор. Аналогічно введемо оператори породження  $\hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+$  і знищення  $\hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}$  в теорії електромагнітного поля та перепишемо наведені вище формули з урахуванням того, що ми маємо не один, а сукупність незалежних осциляторів. Отже,

$$\hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} = \sqrt{\frac{\omega_{\mathbf{k}}}{2\hbar}} \left( \hat{Q}_{\mathbf{k},\alpha} - \frac{\hat{P}_{\mathbf{k},\alpha}}{i\omega_{\mathbf{k}}} \right),$$

$$\hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ = \sqrt{\frac{\omega_{\mathbf{k}}}{2\hbar}} \left( \hat{Q}_{\mathbf{k},\alpha} + \frac{\hat{P}_{\mathbf{k},\alpha}}{i\omega_{\mathbf{k}}} \right).$$

Обернені рівності:

$$\hat{Q}_{\mathbf{k},\alpha} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_k}} \left( \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ + \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} \right),$$

$$\hat{P}_{\mathbf{k},\alpha} = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2}} \left( \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ - \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} \right).$$

Комутаційні співвідношення:

$$\hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} \hat{B}_{\mathbf{k}',\alpha'}^+ - \hat{B}_{\mathbf{k}',\alpha'}^+ \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\alpha\alpha'},$$

$$\hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} \hat{B}_{\mathbf{k}',\alpha'} - \hat{B}_{\mathbf{k}',\alpha'} \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} = 0,$$

$$\hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \hat{B}_{\mathbf{k}',\alpha'}^+ - \hat{B}_{\mathbf{k}',\alpha'}^+ \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ = 0.$$

Гамільтоніан поля

$$\hat{H} = \sum_{\alpha} \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_k \left( \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} + \frac{1}{2} \right).$$

Дії операторів на стан поля:

$$\hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} \Psi_{\dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots} = \sqrt{N_{\mathbf{k},\alpha}} \Psi_{\dots, N_{\mathbf{k},\alpha}-1, \dots},$$

$$\hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \Psi_{\dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots} = \sqrt{N_{\mathbf{k},\alpha} + 1} \Psi_{\dots, N_{\mathbf{k},\alpha}+1, \dots}$$

— звідси очевидна інтерпретація цих операторів як операторів знищення та породження фотонів із квантовими числами  $\mathbf{k}, \alpha$ .

Оператор

$$\hat{N}_{\mathbf{k},\alpha} = \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}$$

називають оператором числа фотонів, оскільки його власні значення дорівнюють числу фотонів:

$$\hat{N}_{\mathbf{k},\alpha} \Psi_{\dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots} = N_{\mathbf{k},\alpha} \Psi_{\dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots}.$$

Вакуумний стан поля визначається рівнянням

$$\hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} \Psi_{\dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots} = 0.$$

Перейдемо тепер до визначення інших операторів фізичних величин, що характеризують поле. Почнемо з векторного потенціалу. Для знаходження відповідного йому оператора необхідно коефіцієнти  $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}$  та  $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}^*$  в розкладі Фур'є для  $\mathbf{A}$  замінити операторами. Оскільки

$$\mathbf{a}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \left( Q_{\mathbf{k},\alpha} - \frac{P_{\mathbf{k},\alpha}}{i\omega_{\mathbf{k}}} \right),$$

$$\mathbf{a}_{\mathbf{k}}^* = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \left( Q_{\mathbf{k},\alpha} + \frac{P_{\mathbf{k},\alpha}}{i\omega_{\mathbf{k}}} \right),$$

то квантування здійснюємо заміною координат та імпульсів операторами. З урахуванням означення операторів породження і знищення для квантування слід виконати такі зміни:

$$\mathbf{a}_{\mathbf{k}} \rightarrow \sum_{\alpha} \mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{k}}}} \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha},$$

$$\mathbf{a}_{\mathbf{k}}^* \rightarrow \sum_{\alpha} \mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{k}}}} \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+.$$

Таким чином, оператор векторного потенціалу

$$\hat{\mathbf{A}} = \sum_{\mathbf{k},\alpha} \sqrt{\frac{2\pi c^2 \hbar}{V \omega_{\mathbf{k}}}} \mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \left( e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} + e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \right).$$

Оператори напруженостей електричного та магнітного полів отримуємо елементарно з означення  $\mathcal{E}$  та  $\mathcal{H}$  через  $\mathbf{A}$ . Для класичних величин маємо:

$$\mathcal{E} = \sqrt{\frac{4\pi c^2}{V}} \sum_{\mathbf{k}} \frac{i\omega_{\mathbf{k}}}{c} \left( \mathbf{a}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} - \mathbf{a}_{\mathbf{k}}^* e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \right),$$

$$\mathcal{H} = \sqrt{\frac{4\pi c^2}{V}} \sum_{\mathbf{k}} \left( i[\mathbf{k}\mathbf{a}_{\mathbf{k}}] e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} - i[\mathbf{k}\mathbf{a}_{\mathbf{k}}^*] e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \right).$$



Відповідні їм оператори:

$$\hat{\mathcal{E}} = i \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{V}} e_{\mathbf{k}, \alpha} \left( e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hat{B}_{\mathbf{k}, \alpha} - e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hat{B}_{\mathbf{k}, \alpha}^{\dagger} \right),$$

$$\hat{\mathcal{H}} = i \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \sqrt{\frac{2\pi c^2 \hbar}{V\omega_{\mathbf{k}}}} [\mathbf{k} e_{\mathbf{k}, \alpha}] \left( e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hat{B}_{\mathbf{k}, \alpha} - e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hat{B}_{\mathbf{k}, \alpha}^{\dagger} \right).$$

Ми провели квантування вільного електромагнітного поля: знайшли вигляд операторів поля (гамільтоніана, векторного потенціалу, напруженостей електричного та магнітного полів), визначили енергетичні рівні поля. Математичний апарат операторів породження і знищення є адекватним щодо моделі електромагнітного поля як сукупності фотонів.

Зупинимось на питанні, від яких змінних може залежати амплітуда стану електромагнітного поля  $\Psi_{\dots, N_{\mathbf{k}, \alpha}, \dots}$ . У ролі таких змінних можна вибрати сукупність узагальнених координат  $\{\dots, Q_{\mathbf{k}, \alpha}, \dots\}$  або сукупність узагальнених імпульсів  $\{\dots, P_{\mathbf{k}, \alpha}, \dots\}$ . Зрозуміло, що нічого спільного з координатами чи імпульсами фотонів ці величини не мають. У цьому випадку ми будемо мати  $\Psi_{\dots, N_{\mathbf{k}, \alpha}, \dots}$  як добуток звичайних осциляторних хвильових функцій в координатному чи імпульсному зображенні для різних  $\mathbf{k}, \alpha$ . Хвильові функції  $\Psi_{\dots, N_{\mathbf{k}, \alpha}, \dots} = \Psi(\dots, Q_{\mathbf{k}, \alpha}, \dots)$  мають зміст амплітуди ймовірності того, що координати квантових осциляторів, які моделюють поле, знаходяться в околі "точки"  $\{\dots, Q_{\mathbf{k}, \alpha}, \dots\}$ . Змінними, від яких залежить вектор стану, можуть бути і числа заповнення  $\{\dots, N_{\mathbf{k}, \alpha}, \dots\}$ , коли говорять про власні представлення.

Змінним  $\{\dots, Q_{\mathbf{k}, \alpha}, \dots\}$  та  $\{\dots, P_{\mathbf{k}, \alpha}, \dots\}$  важко надати якогось змісту як спостережувальним величинам. Однак для них, очевидно, існує співвідношення невизначеностей Гайзенберга

$$\langle (\widehat{\Delta Q}_{\mathbf{k}, \alpha})^2 \rangle \langle (\widehat{\Delta P}_{\mathbf{k}, \alpha})^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4}.$$

Якщо в цьому співвідношенні вибрати стан, за яким відбувається усереднення, як власний стан оператора  $\hat{H}$ , а отже, і  $\hat{N}_{\mathbf{k}, \alpha}$ , то ми

отримуємо тривіальний результат. Справді,

$$\langle \hat{Q}_{k,\alpha} \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_k}} \langle \dots, N_{k,\alpha}, \dots | \hat{B}_{k,\alpha}^+ + \hat{B}_{k,\alpha} | \dots, N_{k,\alpha}, \dots \rangle = 0,$$

$$\langle \hat{P}_{k,\alpha} \rangle = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2}} \langle \dots, N_{k,\alpha}, \dots | \hat{B}_{k,\alpha}^+ - \hat{B}_{k,\alpha} | \dots, N_{k,\alpha}, \dots \rangle = 0,$$

а

$$\begin{aligned} \langle (\hat{\Delta}Q_{k,\alpha})^2 \rangle &= \frac{\hbar}{2\omega_k} \langle \dots, N_{k,\alpha}, \dots | (\hat{B}_{k,\alpha}^+ + \hat{B}_{k,\alpha})^2 | \dots, N_{k,\alpha}, \dots \rangle \\ &= \frac{\hbar}{2\omega_k} \langle \dots, N_{k,\alpha}, \dots | \hat{B}_{k,\alpha}^+ \hat{B}_{k,\alpha} + \hat{B}_{k,\alpha} \hat{B}_{k,\alpha}^+ | \dots, N_{k,\alpha}, \dots \rangle \\ &= \frac{\hbar}{2\omega_k} (2N_{k,\alpha} + 1), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle (\hat{\Delta}P_{k,\alpha})^2 \rangle &= -\frac{\hbar\omega_k}{2} \langle \dots, N_{k,\alpha}, \dots | (\hat{B}_{k,\alpha}^+ - \hat{B}_{k,\alpha})^2 | \dots, N_{k,\alpha}, \dots \rangle \\ &= \frac{\hbar\omega_k}{2} \langle \dots, N_{k,\alpha}, \dots | \hat{B}_{k,\alpha}^+ \hat{B}_{k,\alpha} + \hat{B}_{k,\alpha} \hat{B}_{k,\alpha}^+ | \dots, N_{k,\alpha}, \dots \rangle \\ &= \frac{\hbar\omega_k}{2} (2N_{k,\alpha} + 1). \end{aligned}$$

Співвідношення невизначеностей набуває вигляду:

$$\left( N_{k,\alpha} + \frac{1}{2} \right)^2 \geq \frac{1}{4},$$

або

$$N_{k,\alpha} (N_{k,\alpha} + 1) \geq 0,$$

що очевидно.

Для опису поля можна використовувати хвильові пакети, які зображують стан із мінімальною невизначеністю:

$$\langle (\hat{\Delta}Q_{k,\alpha})^2 \rangle \langle (\hat{\Delta}P_{k,\alpha})^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{4}.$$

У “координатному”  $Q_{k,\alpha}$ -зображенні хвильовий пакет для певної моди

$$\psi \sim e^{-Q_{k,\alpha}^2/4\langle(\Delta Q_{k,\alpha})^2\rangle}.$$

У когерентному стані (див. §10) для осцилятора дисперсія  $\langle(\widehat{\Delta Q_{k,\alpha}})^2\rangle = \hbar/2\omega_k$ . Однак можна створити такі стани поля, у яких дисперсія є малою:

$$\langle(\widehat{\Delta Q_{k,\alpha}})^2\rangle < \hbar/2\omega_k.$$

З огляду на це їх називають стиснутими станами. Відповідно говорять про стиснуте світло, стиснутий вакуум. Математично стиснутий стан отримуємо дією оператора стискання, уведеного в §8. Експериментально стиснуте світло спостерігали в кількох лабораторіях у середині 80-х років.

На закінчення цього параграфу торкнемось цікавого питання про вакуумний стан електромагнітного поля. Енергія вакууму є величиною безмежною,

$$E_0 = \sum_{\alpha} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar c k}{2} = 2 \frac{\hbar c}{2} \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} k 4\pi k^2 dk = \infty,$$

у чому проявляється внутрішня неузгодженість квантової електродинаміки. Слід, однак, зауважити, що в розрахунки фізичних величин входить лише різниця енергій, з якої випадає величина  $E_0$ , тому ця трудність не призводить до непорозумінь.

Оператор числа фотонів не комутує з операторами напруженостей електричного та магнітного полів. Це означає, що у вакуумному стані, коли число фотонів дорівнює нулеві, величини напруженостей поля не мають певного значення — лише їхні середні значення дорівнюють нулеві. Своєю чергою це вказує на те, що в основному стані поля відбуваються флюктуації напруженостей: нульові коливання поля. Ми знову торкаємось проблеми Нічого. Виявляється, що Пустота (відсутність фотонів) — це є не Ніщо, а певний вакуумний стан поля з флюктуючими фізичними величинами. Енергія нульових коливань — це і є енергія основного стану  $E_0$ . Саме взаємодія електрона в атомі з цими коливаннями є причиною спонтанних переходів і приводить до того, що спектральні лінії ізольованих атомів є не безмежно вузькими, а мають деяку ширину, яку називають природною шириною спектральної лінії.

## § 52. Ефект Казимира

Іншим проявом існування нульових коливань поля є ефект Казимира (Г. Казимир, 1948 р.), суть якого полягає ось у чому. Якщо у вакуумі паралельно розмістити дві металеві пластини, то, внаслідок поляризації вакууму, між ними виникає притягання. Поставимо собі завдання розрахувати силу цього притягання. Спочатку знайдемо зміну густини енергії нульових коливань електромагнітного поля при введенні на віддалі  $a$  двох плоско-паралельних площин, які обмежують поле.

Почнемо з одновимірного випадку. Енергія нульових коливань у великому об'ємі періодичності  $L \rightarrow \infty$

$$E_0 = \sum_k \frac{\hbar \omega_k}{2} = \frac{L}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\hbar \omega_k}{2} dk = \frac{L \hbar c}{2\pi} \int_0^{\infty} k dk.$$

Якщо поле обмежене в просторі між точками  $x = 0$  та  $x = a$ , то векторний потенціал

$$A = \sqrt{\frac{4\pi c^2}{a}} \sum_k \left( a_k e^{ikx} + a_k^* e^{-ikx} \right)$$

у цих точках дорівнює нулеві. З першої умови при  $x = 0$  маємо  $a_k + a_k^* = 0$ , з врахуванням цього друга умова дає  $\sin ka = 0$ , тобто  $k = \pi n/a$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$  (від'ємні значення  $n$  не дають нових станів, а  $n = 0$  дає  $A = 0$  для всіх  $x$ ). Тепер енергія нульових коливань

$$E = \sum_k \frac{\hbar \omega_k}{2} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\hbar c \pi}{2 a} n.$$

Різниця густин енергій, яка є енергією поляризації вакууму,

$$\varepsilon = \frac{E}{a} - \frac{E_0}{L} = \frac{\hbar c \pi}{2 a^2} \sum_{n=1}^{\infty} n - \frac{\hbar c}{2\pi} \int_0^{\infty} k dk.$$

Ця величина має назву енергії Казимира.

Для знаходження різниці двох розбіжних виразів в  $\varepsilon$  введемо під знаки суми та інтеграла обрізаючу функцію, наприклад,  $e^{-\nu k}$ ,

і після розрахунку спрямуємо  $\nu$  до нуля:

$$\epsilon = \lim_{\nu \rightarrow 0} \left\{ \frac{\hbar c \pi}{2a^2} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{\pi}{a} n \nu} n - \frac{\hbar c}{2\pi} \int_0^{\infty} e^{-\nu k} k dk \right\}.$$

Елементарні обчислення дають:

$$\begin{aligned} \epsilon &= \lim_{\nu \rightarrow 0} \left\{ \frac{\hbar c \pi}{2a^2} \frac{e^{-\frac{\pi}{a} \nu}}{\left(1 - e^{-\frac{\pi}{a} \nu}\right)^2} - \frac{\hbar c}{2\pi \nu^2} \right\} \\ &= \lim_{\nu \rightarrow 0} \frac{\hbar c}{2\pi \nu^2} \left[ \left( \frac{\frac{\pi}{2a} \nu}{\operatorname{sh} \frac{\pi}{2a} \nu} \right)^2 - 1 \right] = -\frac{\pi \hbar c}{24a^2}. \end{aligned}$$

Отже, для вимірності простору  $D = 1$  енергія Казимира

$$\epsilon = -\frac{\pi \hbar c}{24a^2}.$$

Від'ємний знак вказує на те, що межі області, у якій локалізоване поле, притягуються з силою

$$F = -\frac{d(\epsilon a)}{da} = \frac{\pi \hbar c}{24a^2}.$$

При обчисленні сум за  $n$  ліпше користуватись відомими формулами переходу від суми до інтеграла, наприклад, формулою Ейлера-Маклорена (див. Фихтенгольц Г.М. Курс дифференциального и интегрального исчисления. М.: Наука, 1970. Т.ІІ. С. 540-544):

$$\sum_{n=1}^{\infty} f(n) = \int_0^{\infty} f(x) dx - \frac{f'(0)}{12} + \frac{f'''(0)}{720} + \dots,$$

$$f(\infty) = 0.$$

При цьому інтегральні члени у виразі для  $\epsilon$  скорочуються.

У тих випадках, коли функція  $f(n)$  є неаналітичною в точці  $n = 0$ , використовують інші формули, наприклад, формулу Абеля-Плана:

$$\sum_{n=1}^{\infty} f(n) = \int_0^{\infty} f(x) dx - \frac{1}{2} f(0) + i \int_0^{\infty} \frac{f(iz) - f(-iz)}{e^{2\pi z} - 1} dz.$$

Зрозуміло, що остаточні результати не залежать від того, які формули використовують.

Для тривимірного випадку ( $D = 3$ )

$$\begin{aligned} \varepsilon = & \frac{1}{a} \sum_{\alpha=1,2} \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\hbar c}{2} \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + \left(\frac{\pi}{a} n\right)^2} \\ & - \sum_{\alpha=1,2} \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \int_{-\infty}^{\infty} dk_z \frac{\hbar c}{2} \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}. \end{aligned}$$

Інтегруємо спочатку в циліндричній системі координат за хвильовими векторами  $k_x, k_y$ , а для підсумовування за  $n$  використовуємо формулу Ейлера-Маклорена. Не виписуючи тут деталей розрахунку, укажемо лише, що незникаючий внесок дає член із  $f'''(0)$ :

$$\varepsilon = -\frac{\hbar c \pi^2}{720 a^4}, \quad D = 3,$$

а сила притягання між двома незарядженими паралельними провідними пластинами з розрахунку на одиницю площі

$$f = \frac{\hbar c \pi^2}{240 a^4}.$$

Аналогічні розрахунки для двовимірного випадку є тоншими: після інтегрування за  $k_x$  під знаком суми за  $n$  отримуємо функцію  $n^2 \ln n$ . Це вимагає застосування формули Абеля-Плана. Результат:

$$\varepsilon = -\frac{\hbar c \zeta(3)}{a^3 16\pi}, \quad D = 2,$$

де  $\zeta$ -функція Рімана  $\zeta(3) = \sum_{n=1}^{\infty} 1/n^3 = 1.202057 \dots$

Інтенсивне вивчення ефекту Казимира зумовлене тим, що були сподівання за його допомогою позбавитись іншої нерозв'язаної проблеми електродинаміки — стійкості електрона. Уважалось, що густина енергії електростатичного відштовхування

$$\varepsilon_{\text{ел}} = C \frac{e^2}{a^4}$$

( $a$  — лінійні розміри області локалізації заряду,  $C$  — додатна постійна величина, числове значення якої залежить від конфігурації цієї області й розподілу густини заряду) та енергія Казимира

$$\varepsilon = -C' \frac{\hbar c}{a^4},$$

яка виникає внаслідок існування граничної поверхні, разом дають від'ємне значення повної енергії. Це забезпечило б стійкість системи. Якби сума цих енергій дорівнювала нулеві (границя стійкості), то постійна тонкої структури  $e^2/\hbar c = C'/C$  була б величиною, що залежить лише від геометричних властивостей області локалізації заряду! У нашому Світі  $C'/C \simeq 1/137$ . Виявилось, однак, що, наприклад, для сфери діаметра  $a$  величина  $C' = -0.17638$  є величиною від'ємною.

### § 53. Теорія випромінювання й поглинання світла

Розглянемо систему “атом плюс електромагнітне поле”. Під словом “атом”, залежно від конкретної задачі, будемо розуміти атом або молекулу в основному чи в збудженому стані, додатні та від'ємні йони атомів, молекул та їх сукупності. Зосередимо увагу на взаємодії з полем одного з електронів атома, який відповідає за випромінювання та поглинання світла певної довжини хвилі. Цей електрон називають оптичним електроном. Повний оператор Гамільтона системи складається з суми гамільтоніана поля

$$\hat{H}_{ph} = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \left( \hat{B}_{\mathbf{k}, \alpha}^+ \hat{B}_{\mathbf{k}, \alpha} + 1/2 \right),$$

гамільтоніана атома

$$\hat{H}_a = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + U$$

та оператора взаємодії електрона з полем. Тут  $\hat{p}$  — оператор імпульсу електрона,  $m$  — його маса,  $U$  — потенціальна енергія взаємодії з ядром та іншими електронами.

Як відомо з класичної електродинаміки, “вмикання” електромагнітного поля з калібруванням  $\varphi = 0$ ,  $\text{div } \mathbf{A} = 0$  здійснюється заміною імпульсу зарядженої частинки на  $\mathbf{p} - e\mathbf{A}/c$ , де  $e$  — заряд частинки. Відповідно до цього у квантовій механіці оператор імпульсу частинки  $\hat{p}$  замінюємо на  $\hat{p} - e\mathbf{A}/c$  і гамільтоніан атома в зовнішньому електромагнітному полі

$$\hat{H}'_a = \frac{1}{2m} (\hat{p} - e\mathbf{A}/c)^2 + U = \hat{H}_a + \hat{V},$$

де оператор взаємодії

$$\hat{V} = -\frac{e}{2mc} (\mathbf{A}\hat{p} + \hat{p}\mathbf{A}) + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2.$$

З умови поперечності поля  $\text{div } \mathbf{A} = 0$ , яка накладається на векторний потенціал, випливає, що оператори  $\hat{p}$  та  $\mathbf{A}$  комутують:

$$\hat{p}\mathbf{A} = -i\hbar\nabla\mathbf{A} + \mathbf{A}\hat{p} = -i\hbar\text{div } \mathbf{A} + \mathbf{A}\hat{p} = \mathbf{A}\hat{p}.$$

Тому оператор взаємодії атома з полем

$$\hat{V} = -\frac{e}{mc} \mathbf{A}\hat{p} + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2.$$

Повний оператор Гамільтона атома й електромагнітного поля записуємо у вигляді

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V},$$

де

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_{ph} + \hat{H}_a.$$

Будемо розглядати оператор  $\hat{V}$  як збурення, під дією якого відбуваються квантові переходи системи “атом плюс поле”.

Нехай маємо атом із вибраними двома станами  $|1\rangle$  та  $|2\rangle$  з відповідними енергіями  $E_1$  і  $E_2$  (див. рис. 50). Стан електромагнітного поля задається хвильовою функцією  $|\dots, N_{k,\alpha}, \dots\rangle$  з енергією  $E_{\dots, N_{k,\alpha}, \dots}$ .



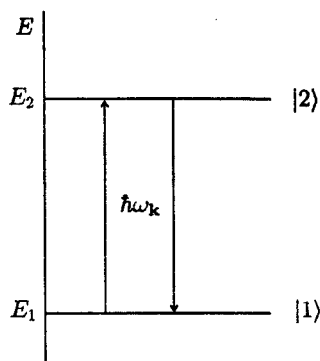


Рис. 50. Квантові переходи у “дворівневому” атомі.

Почнемо з квантового переходу, унаслідок якого випромінюється фотон із хвильовим вектором  $\mathbf{k}$ , поляризацією  $\alpha$  і частотою  $\omega_k = kc$ . Отже, нехай атом знаходиться в стані  $|2\rangle$ . Початковий стан  $|i\rangle$  системи з гамільтоніаном  $\hat{H}_0$  описуємо добутком хвильових функцій атома й поля

$$|i\rangle = |2\rangle |\dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots\rangle,$$

а енергія

$$E_i^{(0)} = E_2 + E_{\dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots}.$$

Кінцевий стан

$$|f\rangle = |1\rangle |\dots, N'_{\mathbf{k},\alpha}, \dots\rangle,$$

$$E_f^{(0)} = E_1 + E_{\dots, N'_{\mathbf{k},\alpha}, \dots}.$$

Нас цікавитиме народження одного фотона, коли  $N'_{\mathbf{k},\alpha} = N_{\mathbf{k},\alpha} + 1$ , а всі інші числа фотонів  $N'_{\mathbf{k}',\alpha'}$  залишаються тими ж, тому енергія

$$E_f^{(0)} = E_1 + E_{\dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots} + \hbar\omega_k.$$

Це є так звані однофотонні переходи. Прикладом двофотонних переходів є процес розсіяння світла.

Імовірність квантового переходу за одиницю часу розраховуємо за загальною формулою з §48:

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{V} | i \rangle|^2 \delta(E_f^{(0)} - E_i^{(0)}).$$

Обчислюємо матричний елемент з урахуванням запису оператора векторного потенціалу поля  $\mathbf{A}$  через оператори породження і знищення фотонів:

$$\begin{aligned} \langle f | \hat{V} | i \rangle &= -\frac{e}{mc} \langle f | \mathbf{A} \hat{\mathbf{p}} | i \rangle + \frac{e^2}{2mc^2} \langle f | \mathbf{A}^2 | i \rangle, \\ \langle f | \mathbf{A} \hat{\mathbf{p}} | i \rangle &= \sum_{\mathbf{k}'\alpha'} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\mathbf{k}'} V}} \left[ \langle 1 | e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}} (\mathbf{e}_{\mathbf{k}',\alpha'} \hat{\mathbf{p}}) | 2 \rangle \right. \\ &\quad \times \langle \dots, N_{\mathbf{k},\alpha} + 1, \dots | \hat{B}_{\mathbf{k}',\alpha'} | \dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots \rangle \\ &\quad + \langle 1 | e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}} (\mathbf{e}_{\mathbf{k}',\alpha'} \hat{\mathbf{p}}) | 2 \rangle \\ &\quad \times \langle \dots, N_{\mathbf{k},\alpha} + 1, \dots | \hat{B}_{\mathbf{k}',\alpha'}^+ | \dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots \rangle \left. \right]. \end{aligned}$$

Згідно з правилами дії операторів породження і знищення, маємо:

$$\langle \dots, N_{\mathbf{k},\alpha} + 1, \dots | \hat{B}_{\mathbf{k}',\alpha'} | \dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots \rangle = 0,$$

$$\langle \dots, N_{\mathbf{k},\alpha} + 1, \dots | \hat{B}_{\mathbf{k}',\alpha'}^+ | \dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots \rangle = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\alpha\alpha'} \sqrt{N_{\mathbf{k},\alpha} + 1}.$$

Тепер

$$\langle f | \mathbf{A} \hat{\mathbf{p}} | i \rangle = p_{12} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\mathbf{k}}}} (N_{\mathbf{k},\alpha} + 1),$$

$$p_{12} = \langle 1 | e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \hat{\mathbf{p}}) | 2 \rangle.$$

З тих же правил дії операторів породження і знищення випливає, що в нашому випадку однофотонних переходів

$$\langle f | A^2 | i \rangle = 0.$$

Для двофотонних переходів ця величина відмінна від нуля.

З виразів для  $E_f^{(0)}$  та  $E_i^{(0)}$  знаходимо різницю

$$E_f^{(0)} - E_i^{(0)} = E_1 - E_2 + \hbar\omega_k.$$

Тепер, збираючи отримані вирази разом, для ймовірності квантового переходу за одиницю часу з випромінюванням фотона остаточно знаходимо

$$w_{i \rightarrow f}^{(+)} = \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{e}{mc} \right)^2 \frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_k} (N_{\mathbf{k},\alpha} + 1) |p_{12}|^2 \delta(E_1 - E_2 + \hbar\omega_k).$$

Переходимо до розгляду процесу поглинання світла в тому ж наближенні однофотонних переходів. Тепер початковий стан атома описується хвильовою функцією  $|1\rangle$  й енергією  $E_1$ , а поля — амплітудою  $|\dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots\rangle$  та енергією  $E_{\dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots}$ . Хвильова функція кінцевого стану атома —  $|2\rangle$ , енергія —  $E_2$ . Кінцевий стан поля задається хвильовою функцією  $|\dots, N'_{\mathbf{k},\alpha}, \dots\rangle$  й енергією  $E_{\dots, N'_{\mathbf{k},\alpha}, \dots}$ , причому числа фотонів  $N'_{\mathbf{k},\alpha} = N_{\mathbf{k},\alpha} - 1$ , а решта чисел  $N'_{\mathbf{k}',\alpha'}$  залишаються без змін. Результатом такого переходу буде зникнення фотона з частотою  $\omega_k$ , хвильовим вектором  $\mathbf{k}$ , поляризацією  $\alpha$ .

Опускаючи проміжні викладки, аналогічні наведеним вище, запишемо остаточний результат для ймовірності квантового переходу з поглинанням фотона

$$w_{i \rightarrow f}^{(-)} = \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{e}{mc} \right)^2 \frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_k} N_{\mathbf{k},\alpha} |p_{12}|^2 \delta(E_2 - E_1 - \hbar\omega_k).$$

Перш ніж розраховувати інтенсивності випромінювання і поглинання світла, розглянемо рівноважний стан системи “атом плюс поле” з температурою  $T$ , який реалізується в моделі абсолютно чорного тіла. Ймовірність того, що атом знаходиться в ста-

нах  $|1\rangle$  або  $|2\rangle$ , задається розподілом Больцмана:

$$\rho_1 = \frac{e^{-E_1/T}}{Z}, \quad \rho_2 = \frac{e^{-E_2/T}}{Z},$$

де статистична сума (сума станів)

$$Z = \sum_n e^{-E_n/T}.$$

У рівноважному стані кількості переходів “туди” і “назад” (тобто з випромінюванням і поглинанням фотона) повинні бути рівними:

$$\rho_2 w_{i \rightarrow f}^{(+)} = \rho_1 w_{i \rightarrow f}^{(-)}.$$

Це є так звана умова детального балансу. З урахуванням явних виразів для ймовірностей квантових переходів та при заміні чисел фотонів  $N_{k,\alpha}$  на середні рівноважні значення  $\bar{N}_{k,\alpha}$  ця умова дає

$$\rho_2 (\bar{N}_{k,\alpha} + 1) = \rho_1 \bar{N}_{k,\alpha}$$

або

$$1 + 1/\bar{N}_{k,\alpha} = \rho_1/\rho_2,$$

$$1 + 1/\bar{N}_{k,\alpha} = e^{\frac{E_2 - E_1}{T}}.$$

Ураховуючи закон збереження енергії  $E_2 - E_1 = \hbar\omega_k$ , остаточно знаходимо явний вираз для середнього числа фотонів у рівноважному стані:

$$\bar{N}_{k,\alpha} = \frac{1}{e^{\hbar\omega_k/T} - 1}$$

— формула Планка.

Тепер обчислимо інтенсивності випромінювання та поглинання світла. Якщо знайдені ймовірності квантових переходів за одиницю часу  $w_{i \rightarrow f}^{(\pm)}$  помножити на квант енергії  $\hbar\omega_k$  і підсумувати за усіма хвильовими векторами  $k$  й поляризаціями  $\alpha$ , то ми отримаємо, очевидно, кількість енергії, що випромінює (значок “+”)

або поглинає (значок “-”) атом за одиницю часу:

$$\sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} w_{i \rightarrow f}^{(\pm)} \hbar \omega_{\mathbf{k}} = \frac{dE}{dt}.$$

Перейдемо від підсумовування за  $\mathbf{k}$  до інтегрування, маючи на увазі граничний перехід  $V \rightarrow \infty$ :

$$\frac{dE}{dt} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \sum_{\alpha} w_{i \rightarrow f}^{(\pm)} \hbar \omega_{\mathbf{k}}.$$

Переходимо в інтегралі за хвильовими векторами до сферичної системи координат:

$$\frac{dE}{dt} = \sum_{\alpha} \int d\Omega \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} dk k^2 w_{i \rightarrow f}^{(\pm)} \hbar \omega_{\mathbf{k}},$$

$d\Omega$  — елемент тілесного кута. Визначимо тепер інтенсивність випромінювання (поглинання) світла як кількість енергії з заданою поляризацією  $\alpha$ , що випромінює (поглинає) атом за одиницю часу  $t$  в одиницю тілесного кута  $\Omega$ :

$$I_{\mathbf{k},\alpha}^{(\pm)} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} dk k^2 w_{i \rightarrow f}^{(\pm)} \hbar \omega_{\mathbf{k}}.$$

Отже, інтенсивність випромінювання

$$I_{\mathbf{k},\alpha}^{(+)} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} dk k^2 \hbar \omega_{\mathbf{k}} \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{e}{mc} \right)^2 \frac{2\pi \hbar c^2}{V \omega_{\mathbf{k}}} \\ \times (N_{\mathbf{k},\alpha} + 1) |p_{12}|^2 \delta(E_1 - E_2 + \hbar \omega_{\mathbf{k}}).$$

Завдяки  $\delta$ -функції і з урахуванням того, що  $k = \omega_{\mathbf{k}}/c$ , інтегрування в цьому виразі виконуємо елементарно,

$$I_{\mathbf{k},\alpha}^{(+)} = \frac{e^2 \omega^2}{2\pi m^2 c^3} |p_{12}|^2 (N_{\mathbf{k},\alpha} + 1),$$

де частота переходу

$$\omega = \frac{E_2 - E_1}{\hbar}.$$

$$I_{\mathbf{k},\alpha}^{(-)} = \frac{e^2 \omega^2}{2\pi m^2 c^3} |p_{12}|^2 N_{\mathbf{k},\alpha}.$$

Поглинання світла відсутнє  $I_{\mathbf{k},\alpha}^{(-)} = 0$ , якщо кількість фотонів поля  $N_{\mathbf{k},\alpha} = 0$ , тобто якщо поле перебуває в основному стані. Випромінювання, однак, у цьому випадку існує і має назву спонтанного випромінювання, інтенсивність якого

$$I_{\mathbf{k},\alpha}^{(+)} = I_{\mathbf{k},\alpha}^{\text{сп}} = \frac{e^2 \omega^2}{2\pi m^2 c^3} |p_{12}|^2.$$

Незважаючи на те, що в основному, тобто вакуумному, стані електромагнітного поля фотони відсутні, завдяки існуванню флюктуацій, середні квадратичні відхилення для напруженостей відмінні від нуля. Це забезпечує взаємодію електрона з полем, яка і є причиною спонтанних квантових переходів. Число  $N_{\mathbf{k},\alpha}$  в інтенсивності випромінювання зумовлює індуковане випромінювання, завдяки якому працюють лазери — оптичні квантові генератори.

Повернемось до умови детального балансу. На перший погляд, вона забороняє існування атомних спектральних ліній поглинання чи випромінювання: адже атом поглинає й випромінює фотон з тією ж самою ймовірністю. Розглянемо, наприклад, спектральні лінії поглинання атомів в атмосфері Сонця — так звані фраунгоферові лінії<sup>1</sup>. Здавалось би, атоми атмосфери Сонця поглинають і тут же випромінюють фотони тої самої енергії. Насправді, унаслідок міжатомних взаємодій, виникає перерозподіл фотонів, що випромінюються, по всьому спектру. У цьому і полягає суть механізму утворення фраунгоферових ліній<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Йозеф Фраунгофер (1787–1826) — німецький фізик, який, самостійно здобувши освіту, вивчав спектри планет і Сонця, уперше застосував для їх вивчення дифракційні ґратки, пояснив наявність темних ліній у сонячному спектрі.

<sup>2</sup>Механізм утворення фраунгоферових ліній та їхню тонку структуру вивчав відомий український астрофізик Б. Т. Бабій (1936–1993), який працював на кафедрі теоретичної фізики та в Астрономічній обсерваторії Львівського університету.

## § 54. Електричне дипольне випромінювання. Правила відбору

Розглянемо докладніше отримані вирази для інтенсивностей випромінювання та поглинання світла. Для цього достатньо проаналізувати вираз для інтенсивності спонтанного випромінювання  $I_{k,\alpha}^{\text{сп}}$ , у якому зосередимо увагу на матричному елементі  $p_{12}$ . Нас цікавитиме передусім область довжин хвиль  $\lambda \gtrsim 1000 \text{ \AA}$ , яка охоплює й видиму частину спектра. Виявляється, що в цьому випадку вираз для  $p_{12}$  значно спрощується. Дійсно, хвильові функції, на яких обчислюються матричні елементи  $p_{12}$ , помітно відмінні від нуля на віддальх порядку розмірів атома  $a \sim 1 \text{ \AA}$ . Тому показник експоненти  $e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ , яка входить у  $p_{12}$ , є малим:

$$k\mathbf{r} \sim ka = \frac{2\pi}{\lambda}a \sim 10^{-3}.$$

Отже, ми маємо змогу розкласти експоненту в ряд:

$$e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} = 1 - i\mathbf{k}\mathbf{r} + \dots$$

У результаті

$$p_{12} = \langle 1 | (\mathbf{e}_{k,\alpha} \hat{\mathbf{p}}) | 2 \rangle - i \langle 1 | (\mathbf{k}\mathbf{r}) (\mathbf{e}_{k,\alpha} \hat{\mathbf{p}}) | 2 \rangle + \dots$$

Зрозуміло, що у випадку рентгенівського випромінювання, коли  $\lambda \sim 1 \text{ \AA}$ , а  $k\mathbf{r} \sim 1$ , необхідно розраховувати цей матричний елемент точно, не розкладаючи експоненту в ряд.

У цьому параграфі ми обмежимося лише першим доданком розкладу:

$$p_{12} = \langle 1 | \mathbf{e}_{k,\alpha} \hat{\mathbf{p}} | 2 \rangle.$$

Проведемо ряд простих перетворень із використанням відомих нам формул:

$$\begin{aligned} p_{12} &= \langle 1 | \mathbf{e}_{k,\alpha} \hat{\mathbf{p}} | 2 \rangle = \mathbf{e}_{k,\alpha} \langle 1 | \hat{\mathbf{p}} | 2 \rangle, \\ \langle 1 | \hat{\mathbf{p}} | 2 \rangle &= \langle 1 | m \hat{\mathbf{r}} | 2 \rangle = \langle 1 | m \frac{\mathbf{r} \hat{H}_a - \hat{H}_a \mathbf{r}}{i\hbar} | 2 \rangle. \end{aligned}$$

Скористаємось тим, що

$$\langle 1|\mathbf{r}|\hat{H}_a|2\rangle = \langle 1|\mathbf{r}|2\rangle E_2,$$

а

$$\begin{aligned}\langle 1|\hat{H}_a\mathbf{r}|2\rangle &= \sum_n \langle 1|\hat{H}_a|n\rangle \langle n|\mathbf{r}|2\rangle = \sum_n E_n \langle 1|n\rangle \langle n|\mathbf{r}|2\rangle \\ &= \sum_n E_n \delta_{1,n} \langle n|\mathbf{r}|2\rangle = E_1 \langle 1|\mathbf{r}|2\rangle.\end{aligned}$$

Тому

$$\langle 1|\hat{\mathbf{p}}|2\rangle = \frac{m}{i\hbar}(E_2 - E_1)\langle 1|\mathbf{r}|2\rangle = \frac{m\omega}{i}\mathbf{r}_{12},$$

де матричний елемент оператора координати електрона

$$\mathbf{r}_{12} = \langle 1|\mathbf{r}|2\rangle.$$

Уведемо оператор дипольного моменту електрона

$$\mathbf{d} = e\mathbf{r}.$$

Отже, тепер

$$p_{12} = \frac{m\omega}{ie}\mathbf{d}_{12}\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha},$$

а інтенсивність спонтанного випромінювання

$$I_{\mathbf{k},\alpha}^{\text{сп}} = \frac{\omega^4}{2\pi c^3} |\mathbf{d}_{12}\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}|^2.$$

Ми бачимо, що вона залежить від електричного дипольного моменту електрона, тому таке випромінювання називають дипольним випромінюванням, а відповідні квантові переходи — дипольними переходами.

Розглянемо випромінювання, підсумоване за поляризаціями:

$$I_{\mathbf{k}}^{\text{сп}} = \sum_{\alpha} I_{\mathbf{k},\alpha}^{\text{сп}} = \frac{\omega^4}{2\pi c^3} \{|\mathbf{d}_{12}\mathbf{e}_{\mathbf{k},1}|^2 + |\mathbf{d}_{12}\mathbf{e}_{\mathbf{k},2}|^2\}.$$



Уведемо напрямні косинуси відповідно до рис. 51, вибираючи вісь  $z$  вздовж  $\mathbf{k}$ :

$$I_{\mathbf{k}}^{\text{сп}} = \frac{\omega^4}{2\pi c^3} |\mathbf{d}_{12}|^2 (\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta).$$

Використаємо властивості напрямних косинусів (теорема Піфагора):

$$I_{\mathbf{k}}^{\text{сп}} = \frac{\omega^4}{2\pi c^3} |\mathbf{d}_{12}|^2 (1 - \cos^2 \theta),$$

де кут  $\theta = \widehat{(\mathbf{k}, \mathbf{d}_{12})}$ .

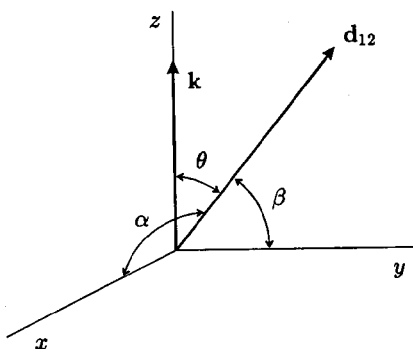


Рис. 51. Напрямні косинуси дипольного моменту  $\mathbf{d}_{12}$ .

Проінтегруємо цей вираз за кутами і знайдемо повне спонтанне випромінювання в одиницю часу.

$$I^{\text{сп}}(\omega) = \int d\Omega I_{\mathbf{k}}^{\text{сп}} = \frac{\omega^4}{2\pi c^3} |\mathbf{d}_{12}|^2 \int d\Omega \sin^2 \theta = \frac{\omega^4}{2\pi c^3} |\mathbf{d}_{12}|^2 \frac{8\pi}{3},$$

$$I^{\text{сп}}(\omega) = \frac{4}{3} \frac{\omega^4}{c^3} |\mathbf{d}_{12}|^2.$$

Цей вираз виявляє повну аналогію з класичною формулою для інтенсивності дипольного випромінювання. У класичному виразі матричний елемент оператора дипольного моменту  $\mathbf{d}_{12}$

замінюється компонентою розкладу в ряд Фур'є класичного дипольного моменту частинки. Це цілком узгоджується з принципом відповідності Бора. Треба лише пам'ятати, що в класичному виразі числовий коефіцієнт, як правило, пишуть не  $4/3$ , а  $2/3$ , тому що в класичному розкладі частоти змінюються в межах  $(-\infty, \infty)$ , а в нашому випадку — від 0 до  $\infty$ .

Як бачимо, характер випромінювання повністю визначається матричним елементом  $d_{12} = e r_{12}$ . Отже, випромінювання та поглинання світла можливі лише тоді, коли  $r_{12} \neq 0$ . Зрозуміло, що він відмінний від нуля не для будь-яких станів  $|1\rangle$  та  $|2\rangle$ . Сукупність умов, що накладаються на хвильові функції початкового й кінцевого станів для того, щоб матричний елемент  $r_{12}$  не дорівнював нулеві, називають правилами відбору дипольних переходів.

Займемось тепер цими правилами. Почнемо з найпростішого випадку одновимірного гармонічного осцилятора. Розрахуємо матричний елемент координати  $x_{12} = \langle 1|x|2\rangle$ , де  $|1\rangle = |n\rangle$ ,  $|2\rangle = |n'\rangle$  — осциляторні хвильові функції. Використаємо зображення операторів породження та знищення з осциляторної задачі:

$$x_{12} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle n|\hat{b}^+ + \hat{b}|n'\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \left\{ \sqrt{n'+1} \delta_{n,n'+1} + \sqrt{n'} \delta_{n,n'-1} \right\}.$$

Отже,  $x_{12} \neq 0$  лише за умови, що

$$n' = n \pm 1,$$

тобто переходи можливі лише між сусідніми рівнями.

Тепер сформулюємо правило відбору для випадку, коли електрон рухається в центральносиметричному полі. Нехай хвильові функції

$$|1\rangle = |n, l, m\rangle = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi),$$

$$|2\rangle = |n', l', m'\rangle = R_{n',l'}(r) Y_{l',m'}(\theta, \varphi).$$

Обчислимо матричний елемент

$$p_{12} = \langle 1|e_{k,\alpha} \hat{p}|2\rangle = \frac{m\omega}{i} \langle 1|e_{k,\alpha} \mathbf{r}|2\rangle = \frac{m\omega}{i} e_{k,\alpha} r_{12}.$$

Розглянемо спочатку квант, що поляризований уздовж осі  $z$  (рис. 52):

$$p_{12} = \frac{m\omega}{i} z_{12}.$$

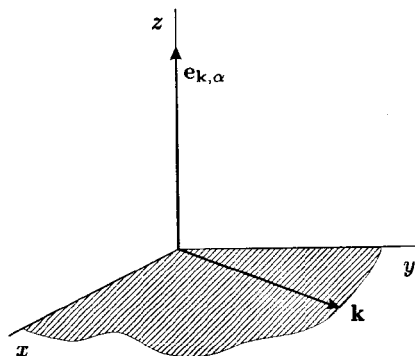


Рис. 52. Вектори  $e_{k,\alpha}$  та  $k$  для лінійної поляризації світла.

Тепер маємо

$$\begin{aligned} z_{12} &= \langle 1|z|2\rangle = \langle n, l, m|r \cos \theta|n', l', m'\rangle \\ &= \int_0^\infty r^2 R_{n,l}(r) r R_{n',l'}(r) dr \\ &\times \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l,m}^*(\theta, \varphi) \cos \theta Y_{l',m'}(\theta, \varphi) \sin \theta d\varphi d\theta \\ &= R \int_0^{2\pi} \frac{e^{-im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \frac{e^{im'\varphi}}{\sqrt{2\pi}} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta \Theta_{l,m}(\theta) \cos \theta \Theta_{l',m'}(\theta) d\theta. \end{aligned}$$

Тут через  $R$  скорочено позначено радіальну частину матричного елемента

$$R = \int_0^\infty r^2 R_{n,l}(r) r R_{n',l'}(r) dr,$$

яка відмінна від нуля при довільних значеннях квантових чисел і може бути розрахована для конкретних випадків. Використаємо властивість сферичних функцій

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \Theta_{l,m}(\theta),$$

$$\Theta_{l,m}(\theta) = (-)^m \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta),$$

яку неважко перевірити за допомогою явних виразів для приєднаних поліномів Лежандра:

$$\cos \theta \Theta_{l,m}(\theta) = A_{l,m} \Theta_{l-1,m}(\theta) + B_{l,m} \Theta_{l+1,m}(\theta),$$

де

$$A_{l,m} = \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l+1)(2l-1)}},$$

$$B_{l,m} = \sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)}}.$$

Скористаємось умовою ортогональності сферичних функцій і отримаємо

$$z_{12} = R \delta_{m'm} (A_{l,m} \delta_{l-1,l'} + B_{l,m} \delta_{l+1,l'}).$$

Звідси випливає, що  $z_{12} \neq 0$  за умови

$$m' = m, \quad l' = l \pm 1.$$

Нехай тепер фотон випромінюється в напрямку осі  $z$ , тоді вектори  $\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}$  лежать у площині  $x, y$ . Розглянемо випадок циркулярно поляризованого світла, одиничні вектори поляризації якого  $\mathbf{e}_{\mathbf{k},+}$  та  $\mathbf{e}_{\mathbf{k},-}$  визначаються формулою:

$$\mathbf{e}_{\mathbf{k},\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{e}_{\mathbf{k},1} \pm i \mathbf{e}_{\mathbf{k},2}).$$

Тепер нас цікавить матричний елемент

$$\begin{aligned}
 \langle 1 | \mathbf{e}_{\mathbf{k}, \pm} | \mathbf{r} | 2 \rangle &= \langle 1 | \frac{x \pm iy}{\sqrt{2}} | 2 \rangle \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \langle 1 | r \sin \theta \cos \varphi \pm ir \sin \theta \sin \varphi | 2 \rangle \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \langle n, l, m | r e^{\pm i \varphi} \sin \theta | n', l', m' \rangle \\
 &= \frac{R}{\sqrt{2}} \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{e^{-im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i \varphi} \frac{e^{im'\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\pi \sin \theta \Theta_{l,m}(\theta) \sin \theta \Theta_{l',m'}(\theta) d\theta \\
 &= \frac{R}{\sqrt{2}} \delta_{m', m \mp 1} \int_0^\pi \sin \theta \Theta_{l,m}(\theta) \sin \theta \Theta_{l',m'}(\theta) d\theta.
 \end{aligned}$$

Далі з властивості

$$\sin \theta \Theta_{l,m}(\theta) = A'_{l,m} \Theta_{l-1,m-1}(\theta) + B'_{l,m} \Theta_{l+1,m-1}(\theta),$$

$$A'_{l,m} = \sqrt{\frac{(l+m)(l+m-1)}{(2l+1)(2l-1)}},$$

$$B'_{l,m} = -\sqrt{\frac{(l-m+1)(l-m+2)}{(2l+1)(2l+3)}}$$

та умови ортогональності функцій  $\Theta_{l,m}(\theta)$  отримуємо, що

$$\langle 1 | \mathbf{e}_{\mathbf{k}, +} | \mathbf{r} | 2 \rangle = \frac{R}{\sqrt{2}} \delta_{m', m-1} \left( A'_{l,m} \delta_{l-1, l'} + B'_{l,m} \delta_{l+1, l'} \right).$$

Аналогічно з

$$\sin \theta \Theta_{l',m'}(\theta) = A'_{l',m'} \Theta_{l'-1,m'-1}(\theta) + B'_{l',m'} \Theta_{l'+1,m'-1}(\theta)$$

маємо:

$$\langle 1 | \mathbf{e}_{\mathbf{k}, -} | \mathbf{r} | 2 \rangle = \frac{R}{\sqrt{2}} \delta_{m', m+1} \left( A'_{l',m'} \delta_{l, l'-1} + B'_{l',m'} \delta_{l, l'+1} \right).$$

Звідси впливають умови, за яких матричний елемент  $p_{12} \neq 0$ :

$$m' = m \pm 1, \quad l' = l \pm 1.$$

Зведемо тепер разом отримані правила відбору для лінійної та циркулярної поляризацій в наближенні дипольних переходів:

$$m' = m, m \pm 1, \quad l' = l \pm 1,$$

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m = 0, \pm 1.$$

Зміна магнітного квантового числа  $\Delta m$  є простим свідченням закону збереження проекції моменту імпульсу системи "атом плюс поле" в процесах випромінювання та поглинання світла. Власний момент кількості руху фотона дорівнює одиниці. При випромінюванні лінійно поляризованого світла з атома виноситься момент кількості руху з нульовою проекцією на вісь  $z$ ,  $\Delta m = 0$ : фотон поширюється в площині  $xy$ . Для колової поляризації проекція моменту імпульсу фотона на вісь  $z$  дорівнює  $\pm \hbar$  і відповідно до цього змінюється проекція моменту кількості руху атома.

Квантові переходи, які підкоряються правилам відбору, називаються дозволеними. Якщо правило відбору не виконується, то електричне дипольне випромінювання відсутнє, а відповідні квантові переходи називають забороненими. Урахування наступних членів розкладу в матричному елементі  $p_{12}$  може зробити такі переходи можливими.

Правила відбору пов'язані з симетрією задачі і зокрема з парністю хвильових функцій, яка для центрального поля визначається орбітальним квантовим числом  $l$ . Наприклад, якщо початковий і кінцевий стани є сферично симетричними, то матричний елемент  $p_{12}$  тотожно рівний нулеві. Справді, при інтегруванні в  $p_{12}$  направимо вісь  $z$  уздовж вектора поляризації  $\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}$ . При цьому  $\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \hat{\mathbf{p}}|2\rangle$  буде непарною функцією  $z$ , а стан  $|1\rangle$  — парною. Фаза  $(\mathbf{k}\mathbf{r})$  експоненти в  $p_{12}$  не залежить від  $z$ , оскільки хвильовий вектор  $\mathbf{k}$  є перпендикулярним до вектора поляризації  $\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}$ . Тому загалом підінтегральний вираз у  $p_{12}$  буде непарною функцією  $z$  й інтеграл дорівнює нулеві. Переходи між такими станами є строго заборонені. Зняти цю заборону можна, хіба що враховуючи вищі наближення для ймовірностей квантових переходів, а також враховуючи в операторі збурення  $\hat{V}$  член, пропорційний до квадрата векторного потенціалу  $\mathbf{A}$ .

## § 55. Електричні квадрупольні та магнітні дипольні переходи

Якщо в дипольному наближенні випромінювання відсутнє, необхідно враховувати наступні члени розкладу матричного елемента  $p_{12}$ :

$$p_{12} = -i\langle 1 | (\mathbf{k}\mathbf{r}) (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\hat{\mathbf{p}}) | 2 \rangle.$$

Розглянемо вираз

$$[\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}[\mathbf{r}\hat{\mathbf{p}}]] = \mathbf{r}(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\hat{\mathbf{p}}) - (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})\hat{\mathbf{p}},$$

ми розписали його за правилом розкриття подвійного векторного добутку. Помножимо цей вираз скалярно на хвильовий вектор  $\mathbf{k}$ ,

$$(\mathbf{k}\mathbf{r})(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\hat{\mathbf{p}}) = (\mathbf{k}[\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}[\mathbf{r}\hat{\mathbf{p}}]]) + (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}),$$

і використаємо означення оператора орбітального моменту кількості руху:

$$(\mathbf{k}\mathbf{r})(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\hat{\mathbf{p}}) = ([\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\hat{\mathbf{L}}]\mathbf{k}) + (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}),$$

або після циклічної перестановки операторів у мішаному добутку

$$(\mathbf{k}\mathbf{r})(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\hat{\mathbf{p}}) = ([\mathbf{k}\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}]\hat{\mathbf{L}}) + (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}).$$

Отже, матричний елемент

$$p_{12} = -ik\langle 1 | (\mathbf{n}_{\mathbf{k},\alpha}\hat{\mathbf{L}}) | 2 \rangle - i\langle 1 | (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}) | 2 \rangle,$$

де

$$\mathbf{n}_{\mathbf{k},\alpha} = \frac{1}{k}[\mathbf{k}\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}]$$

— одиничний вектор, що направлений перпендикулярно до площини, утвореної векторами  $\mathbf{k}$  та  $\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}$ . Перетворимо тепер другий доданок у виразі для  $p_{12}$ . Передусім маємо

$$(\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}})(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r}) = (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}) - i\hbar(\mathbf{k}\nabla)(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r}).$$

Оскільки вектори  $\mathbf{k}$  та  $\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}$  взаємно перпендикулярні, то

$$(\mathbf{k}\nabla)(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r}) = (\mathbf{k}\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}) = 0,$$

і отже, оператори, складені зі скалярних добутків, що входять у досліджуваний вираз, комутують між собою:

$$(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}) = (\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}})(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r}).$$

Поставимо собі за мету позбавитись у матричному елементі  $p_{12}$  оператора імпульсу  $\hat{\mathbf{p}}$  так, як це ми зробили в дипольному наближенні. Для цього розглянемо такий комутатор:

$$[(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{k}\mathbf{r}), \hat{H}_a] = (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{k}\mathbf{r}) \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{k}\mathbf{r}),$$

нагадаємо, що  $\hat{H}_a$  — це атомний гамільтоніан. Розкриємо дію оператора  $\hat{\mathbf{p}}^2$  в другому члені:

$$\begin{aligned} & \hat{\mathbf{p}}^2(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{k}\mathbf{r}) \\ &= \hat{\mathbf{p}}\{-i\hbar[\nabla(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})](\mathbf{k}\mathbf{r}) + (-i\hbar)(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})\nabla(\mathbf{k}\mathbf{r}) + (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{k}\mathbf{r})\hat{\mathbf{p}}\} \\ &= \hat{\mathbf{p}}\{-i\hbar\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}(\mathbf{k}\mathbf{r}) - i\hbar(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})\mathbf{k} + (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{k}\mathbf{r})\hat{\mathbf{p}}\} \\ &= (-i\hbar)^2(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{k}) - i\hbar(\mathbf{k}\mathbf{r})(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\hat{\mathbf{p}}) + (-i\hbar)^2(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{k}) \\ &\quad - i\hbar(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}) - i\hbar(\mathbf{k}\mathbf{r})(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\hat{\mathbf{p}}) - i\hbar(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}) + (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{k}\mathbf{r})\hat{\mathbf{p}}^2. \end{aligned}$$

Отже, наш комутатор

$$2m[(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{k}\mathbf{r}), \hat{H}_a] = 2i\hbar(\mathbf{k}\mathbf{r})(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\hat{\mathbf{p}}) + 2i\hbar(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}})$$

або

$$-\frac{im}{\hbar}[(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{k}\mathbf{r}), \hat{H}_a] = (\mathbf{k}\mathbf{r})(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\hat{\mathbf{p}}) + (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}).$$

Перед цим ми мали

$$(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}) = (\mathbf{k}\mathbf{r})(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\hat{\mathbf{p}}) - (\mathbf{n}_{\mathbf{k},\alpha}\hat{\mathbf{L}})k,$$

тому

$$(\mathbf{k}\mathbf{r})(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\hat{\mathbf{p}}) = -\frac{im}{2\hbar}[(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{k}\mathbf{r}), \hat{H}_a] + \frac{k}{2}(\mathbf{n}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{L}).$$



Тепер

$$\langle 1 | (\mathbf{k}\mathbf{r})(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\hat{\mathbf{p}}) | 2 \rangle = -\frac{im\hbar}{2\hbar}\omega \langle 1 | (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{k}\mathbf{r}) | 2 \rangle + \frac{k}{2}(\mathbf{n}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{L}_{12}),$$

де матричний елемент моменту імпульсу

$$\mathbf{L}_{12} = \langle 1 | \hat{\mathbf{L}} | 2 \rangle.$$

Ми пам'ятаємо (і це вже неодноразово обчислювали), що для будь-якого оператора

$$\begin{aligned} \langle 1 | [\hat{f}, \hat{H}] | 2 \rangle &= \langle 1 | \hat{f}\hat{H} - \hat{H}\hat{f} | 2 \rangle = \langle 1 | \hat{f}\hat{H} | 2 \rangle - \langle 1 | \hat{H}\hat{f} | 2 \rangle \\ &= E_2 \langle 1 | \hat{f} | 2 \rangle - E_1 \langle 1 | \hat{f} | 2 \rangle = \hbar\omega \langle 1 | \hat{f} | 2 \rangle, \\ \omega &= \frac{E_2 - E_1}{\hbar}. \end{aligned}$$

Остаточно, з урахуванням того, що  $k = \omega/c$ , знаходимо:

$$p_{12} = -\frac{m\omega}{2} \langle 1 | (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{k}\mathbf{r}) | 2 \rangle - \frac{i\omega}{2c}(\mathbf{n}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{L}_{12}).$$

Тепер у  $p_{12}$  справді явно не входить оператор імпульсу, а перший доданок можна переписати через оператор електричного квадрупольного моменту

$$Q_{\mu\nu} = e(3x^\mu x^\nu - r^2\delta_{\mu\nu}),$$

де  $e$  — заряд електрона,  $x^\mu$  — компоненти радіус-вектора  $\mathbf{r}$ , індекси  $\mu, \nu = 1, 2, 3$ ,  $x^1 = x$ ,  $x^2 = y$ ,  $x^3 = z$ . Справді,

$$\begin{aligned} \langle 1 | (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{k}\mathbf{r}) | 2 \rangle &= \sum_{\mu,\nu} e_{\mathbf{k},\alpha}^\mu k^\nu \langle 1 | x^\mu x^\nu | 2 \rangle \\ &= \sum_{\mu,\nu} e_{\mathbf{k},\alpha}^\mu k^\nu \frac{1}{3} \langle 1 | 3x^\mu x^\nu - r^2\delta_{\mu\nu} | 2 \rangle \\ &+ \sum_{\mu,\nu} e_{\mathbf{k},\alpha}^\mu k^\nu \delta_{\mu\nu} \frac{\langle 1 | r^2 | 2 \rangle}{3} = \frac{1}{3e} \sum_{\mu,\nu} e_{\mathbf{k},\alpha}^\mu k^\nu \langle 1 | Q_{\mu\nu} | 2 \rangle \\ &+ \frac{\langle 1 | r^2 | 2 \rangle}{3} (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{k}) = \frac{1}{3e} \sum_{\mu,\nu} e_{\mathbf{k},\alpha}^\mu k^\nu \langle 1 | Q_{\mu\nu} | 2 \rangle, \end{aligned}$$

адже умова поперечності поля вимагає, як ми знаємо, щоб  $(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{k}) = 0$ . Уведемо вектор  $\mathbf{Q}$  з компонентами

$$Q_\nu = \sum_\mu e_{\mathbf{k},\alpha}^\mu Q_{\mu\nu},$$

і тепер

$$\frac{m\omega}{2} \langle 1 | (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{k}\mathbf{r}) | 2 \rangle = \frac{m\omega}{6e} (\mathbf{k}\mathbf{Q}_{12}) = \frac{m\omega^2}{6ce} (\mathbf{i}_{\mathbf{k}}\mathbf{Q}_{12}),$$

де  $\mathbf{i}_{\mathbf{k}} = \mathbf{k}/k$ .

Другий член у  $p_{12}$  запишемо через оператор магнітного дипольного моменту, який позначимо<sup>3</sup> через  $\hat{\mu}$ . Нагадаємо гіромагнітний зв'язок між  $\hat{\mu}$  та оператором орбітального моменту імпульсу через магнетон Бора  $\mu_B = e/2mc$ :

$$\hat{\mu} = \mu_B \hat{\mathbf{L}} = \frac{e}{2mc} \hat{\mathbf{L}}.$$

Остаточно, якщо врахувати і перший член розкладу в  $p_{12}$ , який ми дослідили в попередньому параграфі, знаходимо:

$$p_{12} = -im\omega(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r}_{12}) - \frac{im\omega}{e}(\mathbf{n}_{\mathbf{k},\alpha}\boldsymbol{\mu}_{12}) - \frac{m\omega}{6e} \sum_{\mu\nu} e_{\mathbf{k},\alpha}^\mu k^\nu \langle 1 | Q_{\mu\nu} | 2 \rangle.$$

Цим виразом визначається інтенсивність спонтанного випромінювання:

$$I^{\text{сп}}(\mathbf{k}, \alpha) = \frac{e^2\omega^2}{2\pi m^2 c^3} |p_{12}|^2.$$

Перший член у  $p_{12}$  відповідає за електричне дипольне випромінювання: у цьому випадку скорочено говорять про  $E1$ -переходи. Другий доданок визначає магнітне дипольне випромінювання:  $M1$ -переходи. Нарешті, третій доданок відповідає за електричне квадрупольне випромінювання, або за  $E2$ -переходи. Наступні члени розкладу величини  $p_{12}$  творять вищі електричні та магнітні мультипольні переходи.

<sup>3</sup>Ми не будемо плутати позначення оператора магнітного дипольного моменту із щойно введеними індексами електричного квадрупольного моменту. Між іншим, середньовічні індійські математики в рівняннях, що мали кілька невідомих, відрізняли їх за допомогою різних фарб.

$$I_{M1}^{\text{сп}}(\mathbf{k}, \alpha) = \frac{\omega^4}{2\pi c^3} |\mu_{12}|^2 \cos^2 \theta,$$

де  $\theta$  — кут між вектором  $\mu_{12}$  та одиничним вектором  $\mathbf{n}_{\mathbf{k},\alpha}$ . Проінтегрована за всіма кутами та підсумована за всіма поляризаціями інтенсивність

$$I_{M1}^{\text{сп}} = \frac{4}{3} \frac{\omega^4}{c^3} |\mu_{12}|^2.$$

Кутова залежність квадрупольного випромінювання є складною. Ми не будемо аналізувати цієї залежності<sup>4</sup>.

Переходимо до правил відбору. Почнемо з магнітних дипольних переходів. Спрямуємо оператор  $\hat{\mu}$  вздовж осі  $z$ . Матричний елемент на хвильових функціях у центрально-симетричному полі

$$\begin{aligned} \mu_{12}^z &= \langle n', l', m' | \hat{\mu}_z | n, l, m \rangle \\ &= \mu_B \langle n', l', m' | \hat{L}_z | n, l, m \rangle \\ &= \mu_B \hbar m \delta_{m', m} \delta_{l', l} \delta_{n', n}. \end{aligned}$$

Отже, ці переходи йдуть без зміни квантових чисел  $n, l, m$  — це так звані безвипромінювальні переходи. Для  $\mu_{12}^x$  та  $\mu_{12}^y$  матимемо зміни магнітного квантового числа на одиницю,  $m' = m \pm 1$ . Дійсно,

$$\begin{aligned} \mu_{12}^x &= \langle n', l', m' | \hat{\mu}_x | n, l, m \rangle = \mu_B \langle n', l', m' | \hat{L}_x | n, l, m \rangle \\ &= \frac{1}{2} \mu_B \langle n', l', m' | \hat{L}^+ + \hat{L}^- | n, l, m \rangle \\ &= \frac{\hbar}{2} \mu_B \delta_{n', n} \delta_{l', l} \left\{ \delta_{m', m+1} \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \right. \\ &\quad \left. + \delta_{m', m-1} \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} \right\}. \end{aligned}$$

<sup>4</sup>Спосіб інтегрування за кутами величин, складених із декількох скалярних добутків, наведено в прикладі 1 до цього параграфа.

Аналогічно

$$\begin{aligned} \mu_{12}^y &= \frac{\hbar}{2i} \mu_B \delta_{n',n} \delta_{l',l} \left\{ \delta_{m',m+1} \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \right. \\ &\quad \left. - \delta_{m',m-1} \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} \right\}. \end{aligned}$$

Ми використали тут із §30 вирази для матричних елементів операторів  $\hat{L}^\pm$ .

Тепер займемось електричними квадрупольними переходами. У порівнянні з електричними дипольними переходами їхня ймовірність на декілька порядків менша, тому що їх породжують в  $p_{12}$  старші члени розкладу експоненти за величиною  $kr \sim ka$ . Оскільки для видимої області спектра  $ka = 2\pi a/\lambda \sim 10^{-3}$ , то відношення інтенсивностей квадрупольного випромінювання та дипольного за порядком величини становить  $10^{-6}$ . Отже, “квадрупольна” спектральна лінія є значно слабшою за “дипольну”. Якщо збуджений атом знаходиться в стані, з якого дипольні переходи заборонені, то його час життя в цьому стані є значним і може тривати  $10^{-2}$  сек. Такі стани називають метастабільними. Перехід із цих станів на основний може відбуватись за рахунок зіткнень між частинками, коли правила відбору є іншими. Зазначимо, що знайдені тут правила відбору сформульовані для переходів, спричинених взаємодією з електромагнітним полем.

Для встановлення правил відбору квадрупольного випромінювання<sup>5</sup> розрахуємо матричний елемент, наприклад, оператора  $Q_{xy}$ :

$$\begin{aligned} \langle 1|Q_{xy}|2\rangle &= 3e\langle n', l', m'|xy|n, l, m\rangle \\ &= 3e\langle n', l', m'|r \sin \theta \cos \varphi \ r \sin \theta \sin \varphi|n, l, m\rangle \\ &= 3eR \int_0^{2\pi} e^{-im'\varphi} \cos \varphi \sin \varphi e^{im\varphi} \frac{d\varphi}{2\pi} \\ &\quad \times \int_0^\pi \Theta_{l',m'}(\theta) \sin^2 \theta \Theta_{l,m}(\theta) \sin \theta d\theta, \end{aligned}$$

<sup>5</sup>Правила відбору для квадрупольних переходів встановив відомий польський учений В. Рубінович (1889-1974), який працював у Львові і в 1937-1941 роках завідував кафедрою теоретичної фізики Львівського університету.

де радіальний інтеграл

$$R = \int_0^\infty R_{n',l'}(r) r^2 R_{n,l}(r) r^2 dr$$

не дорівнює нулеві при будь-яких значеннях квантових чисел. Інтеграл за азимутальним кутом обчислюємо елементарно:

$$\frac{1}{2} \int_0^{2\pi} e^{-im'\varphi} \sin 2\varphi e^{im\varphi} \frac{d\varphi}{2\pi} = \frac{1}{4i} (\delta_{m',m+2} - \delta_{m',m-2}).$$

Отже, наш матричний елемент відмінний від нуля за умови, що  $m' = m \pm 2$ . Щодо зміни орбітального квантового числа, то ми використаємо рекурентні співвідношення для функцій  $\Theta_{l,m} = \Theta_{l,m}(\theta)$  з попереднього параграфа.

Для випадку  $m' = m - 2$  маємо

$$\begin{aligned} \sin^2 \theta \Theta_{l,m}(\theta) &= \sin \theta \left( A'_{l,m} \Theta_{l-1,m-1} + B'_{l,m} \Theta_{l+1,m-1} \right) \\ &= A'_{l,m} \left( A'_{l-1,m-1} \Theta_{l-2,m-2} + B'_{l-1,m-1} \Theta_{l,m-2} \right) \\ &+ B'_{l,m} \left( A'_{l+1,m-1} \Theta_{l,m-2} + B'_{l+1,m-1} \Theta_{l+2,m-2} \right) \\ &= A'_{l,m} A'_{l-1,m-1} \Theta_{l-2,m-2} + \left( A'_{l,m} B'_{l-1,m-1} \right. \\ &+ \left. B'_{l,m} A'_{l+1,m-1} \right) \Theta_{l,m-2} + B'_{l,m} B'_{l+1,m-1} \Theta_{l+2,m-2}. \end{aligned}$$

Аналогічно для  $m' = m + 2$

$$\begin{aligned} \sin^2 \theta \Theta_{l',m'}(\theta) &= A'_{l',m'} A'_{l'-1,m'-1} \Theta_{l'-2,m'-2} \\ &+ \left( A'_{l',m'} B'_{l'-1,m'-1} + B'_{l',m'} A'_{l'+1,m'-1} \right) \Theta_{l',m'-2} \\ &+ B'_{l',m'} B'_{l'+1,m'-1} \Theta_{l'+2,m'-2}. \end{aligned}$$

Тепер інтегруємо у виразі для матричного елемента  $Q_{x,y}$  за кутом  $\theta$  і враховуємо ортогональність функцій  $\Theta_{l,m}(\theta)$ :

$$\begin{aligned} \langle 1|Q_{xy}|2\rangle = & \frac{3eR}{4i} \left\{ \delta_{m',m+2} \left[ A'_{l',m'} A'_{l'-1,m'-1} \delta_{l,l'-2} \right. \right. \\ & + \left( A'_{l',m'} B'_{l'-1,m'-1} + B'_{l',m'} A'_{l'+1,m'-1} \right) \delta_{l,l'} \\ & + \left. B'_{l',m'} B'_{l'+1,m'-1} \delta_{l,l'+2} \right] - \delta_{m',m-2} \left[ A'_{l,m} A'_{l-1,m-1} \delta_{l',l-2} \right. \\ & + \left( A'_{l,m} B'_{l-1,m-1} + B'_{l,m} A'_{l+1,m-1} \right) \delta_{l',l} \\ & + \left. \left. B'_{l,m} B'_{l+1,m-1} \delta_{l',l+2} \right] \right\}. \end{aligned}$$

Таким чином, знаходимо, що у випадку “ $xy$ -квадрупольного випромінювання” правила відбору є такими:

$$m' = m \pm 2, \quad l' = l, \quad l' = l \pm 2.$$

Легко переконатись, що для “ $xz$ ”- та “ $yz$ ”-випромінювання зміна квантового числа  $m'$  можлива лише на одиницю, оскільки координата  $z = r \cos \theta$  не залежить від кутової змінної  $\varphi$ :  $m' = m \pm 1$ , а  $l' = l \pm 2$ . З цієї ж причини для “ $zz$ ”-компоненти  $m' = m$ , а  $l' = l, l \pm 2$ . Перебираючи усі компоненти тензора  $Q_{\mu\nu}$ , остаточно знаходимо правила відбору для електричних квадрупольних переходів:

$$m' = m, \quad m \pm 1, \quad m \pm 2,$$

$$l' = l, \quad l \pm 2,$$

причому, коли  $l' = 0$ , то  $l \neq 0$ , і навпаки. Тобто  $0' \rightarrow 0$  переходи заборонені, і про це йшла мова в попередньому параграфі.

**Приклад 1. Усереднення за кутами.** Розглянемо

$$\begin{aligned} \int e^{(eA)} d\Omega &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi e^{A \cos \theta} \sin \theta d\theta = 2\pi \int_{-1}^1 e^{xA} dx \\ &= \frac{2\pi}{A} (e^A - e^{-A}), \end{aligned}$$

або

$$\int e^{(\mathbf{e}\mathbf{A})} d\Omega = 4\pi \frac{\text{sh} A}{A},$$

де  $\mathbf{e}$  — одиничний вектор,  $\mathbf{A}$  — довільний незалежний вектор. Розкладемо експоненту й синус гіперболічний у ряд та прирівняємо в лівій і правій частинах члени з однаковими степенями вектора  $\mathbf{A}$ :

$$\sum_{n=0}^{\infty} \int \frac{(\mathbf{e}\mathbf{A})^n}{n!} d\Omega = 4\pi \sum_{k=0}^{\infty} \frac{A^{2k}}{(2k+1)!}.$$

Звідси випливає:

$$\int (\mathbf{e}\mathbf{A})^{2n+1} d\Omega = 0,$$

$$\int \frac{(\mathbf{e}\mathbf{A})^{2n}}{(2n)!} d\Omega = 4\pi \frac{A^{2n}}{(2n+1)!}.$$

Або

$$\int (\mathbf{e}\mathbf{A})^{2n} d\Omega = \frac{4\pi}{2n+1} A^{2n}.$$

Звідси виходить ще низка цікавих рівностей. Справді, нехай  $\mathbf{A} = \sum_{i \geq 1} \mathbf{A}_i$ , де  $\mathbf{A}_i$  — незалежні вектори:

$$\int \left[ \sum_{i \geq 1} (\mathbf{e}\mathbf{A}_i) \right]^{2n} d\Omega = \frac{4\pi}{2n+1} \left[ \sum_{i \geq 1} \sum_{j \geq 1} (\mathbf{A}_i \mathbf{A}_j) \right]^n.$$

Зокрема,

$$n = 0, \quad \int d\Omega = 4\pi,$$

$$n = 1, \quad \int (\mathbf{e}\mathbf{A}_i)(\mathbf{e}\mathbf{A}_j) d\Omega = \frac{4\pi}{3} (\mathbf{A}_i \mathbf{A}_j).$$

Для  $n = 2$ :

$$\int (\mathbf{eA}_i)(\mathbf{eA}_j)(\mathbf{eA}_k)(\mathbf{eA}_l) d\Omega = \frac{4\pi}{15} [(\mathbf{A}_i \mathbf{A}_j)(\mathbf{A}_k \mathbf{A}_l) + (\mathbf{A}_i \mathbf{A}_k)(\mathbf{A}_j \mathbf{A}_l) + (\mathbf{A}_i \mathbf{A}_l)(\mathbf{A}_j \mathbf{A}_k)].$$

Ці формули є корисними при усередненні за кутами для розрахунку інтенсивності випромінювання вищої мультипольності.

**Приклад 2. "Лінія 21 см".** Спектральна лінія атомарного водню з довжиною хвилі  $\lambda = 21$  см випромінюється при переході між рівнями тонкої структури енергетичного спектра, зумовленої взаємодією магнітного моменту електрона з магнітним моментом ядра (протона). Частина гамільтоніана, яка відповідає за ці рівні,

$$\Delta \hat{H} = A \hat{s}_e \hat{s}_p,$$

де  $\hat{s}_e$ ,  $\hat{s}_p$  — оператори спінів електрона та протона,  $A$  — стала обмінної взаємодії. Для обчислення енергетичного спектра утворимо з повного моменту  $\hat{J} = \hat{s}_e + \hat{s}_p$  його квадрат, який є інтегралом руху:

$$\hat{J}^2 = \hat{s}_e^2 + \hat{s}_p^2 + 2\hat{s}_e \hat{s}_p.$$

Звідси

$$\hat{s}_e \hat{s}_p = \frac{1}{2} (\hat{J}^2 - \hat{s}_e^2 - \hat{s}_p^2)$$

і гамільтоніан

$$\Delta \hat{H} = \frac{A}{2} (\hat{J}^2 - \hat{s}_e^2 - \hat{s}_p^2).$$

Тепер перша поправка до енергії

$$E^{(1)} = \langle \Delta \hat{H} \rangle,$$

і з врахуванням того, що квадрати операторів спінів електрона і протона дорівнюють  $3\hbar^2/4$ , знаходимо

$$E_j^{(1)} = \frac{A}{2} \hbar^2 \left[ j(j+1) - \frac{3}{2} \right].$$



Квантове число  $j$  в цій задачі може набувати лише два значення (див. §32):  $j = 0$  — для антипаралельних спінів і  $j = 1$  — для паралельних спінів. Відповідні значення енергії є такими (рис. 53):

$$E_{\uparrow\downarrow}^{(1)} = -\frac{3}{4}\hbar^2 A,$$

$$E_{\uparrow\uparrow}^{(1)} = \frac{A}{4}\hbar^2.$$

Отже, різниця

$$\Delta = E_{\uparrow\uparrow}^{(1)} - E_{\uparrow\downarrow}^{(1)} = A\hbar^2.$$

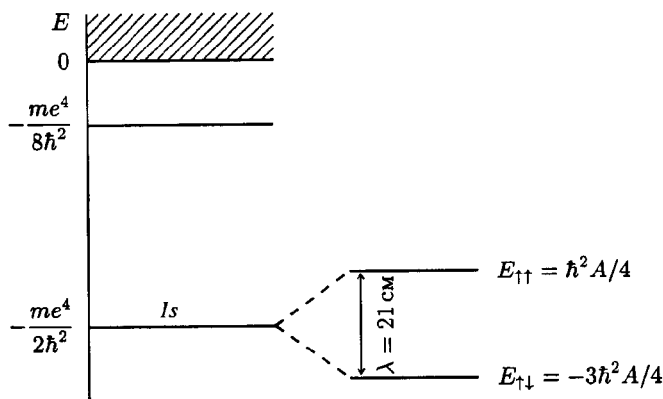


Рис. 53. Надтонке розщеплення для основного стану атома водню.

Експериментальне значення відповідної частоти випромінювання при розщепленні рівня енергії для основного стану атома водню ( $n = 1$ ,  $l = 0$ ,  $m = 0$ ):

$$\nu = \Delta/2\pi\hbar = 1420405751,800 \pm 0.028 \text{ Гц},$$

а довжина хвилі

$$\lambda = 21 \text{ см.}$$

Електричні квадрупольні переходи ( $0'-0$ -переходи) між цими рівнями є забороненими, тому це магнітне дипольне випромінювання. У виразі для відповідної ймовірності переходу при врахуванні спіну електрона необхідно зробити заміну  $\hat{L}$  на  $\hat{L} + 2\hat{s}_e$ .

“Лінія 21 см” відіграє важливу роль у радіоастрономії, оскільки за нею визначають розподіл атомарного водню у Всесвіті. Цікаво також, що саме на цій довжині хвилі проводять пошук інших цивілізацій.

## § 56. Час життя збуджених станів атомів. Природна ширина спектральних ліній

Знайдені вирази для інтенсивностей випромінювання та поглинання світла атомними системами говорять про те, що спектральні лінії є безмежно вузькими і мають дельтаподібний характер. Тобто атом випромінює на певній фіксованій частоті  $\omega = (E_2 - E_1)/\hbar$ , що відповідає квантовим переходам між станами  $|1\rangle$  та  $|2\rangle$ , які ми вважаємо стаціонарними. Іншими словами, ми припускали, що електрон, рухаючись в атомі, у деякому зв'язаному стані може знаходитись безмежно довго. Насправді, стаціонарним станом є лише основний стан атомної системи. Усі збуджені стани є квазістаціонарними — через певний час атом спонтанно переходить із збуджених станів у стани з нижчою енергією і, врешті-решт, в основний стан, якому відповідає найменше значення енергії. Час перебування атома в збудженому стані називають часом життя даного квазістаціонарного стану. Причиною спонтанних переходів є взаємодія атомної системи з нульовими коливаннями електромагнітного поля. Мовою класичної електродинаміки, причиною спонтанних переходів є взаємодія заряду з полем, яке він сам випромінює, — так звана реакція випромінювання. Квазістаціонарність збуджених станів приводить до того, що спектральні лінії ізольованої атомної системи є не безмежно вузькими, а мають деяку ширину, яку називають природною шириною спектральної лінії. Міжатомна взаємодія та теплові рухи атомів приводять до подальшого розширення спектральних ліній.

Теорія природної ширини спектральних ліній є тонким і далеко не простим питанням. Почнемо з класичного розгляду. На рухомий заряд, що випромінює, діє сила Лоренца, створена електромагнітним полем самого заряду. Вираз для цієї сили можна знайти прямим обчисленням, використовуючи запізнюючі потенціали Лієнара-Віхерта для електромагнітного поля точкового заряду  $e$ . Вираз, який отримуємо для сили, що діє на заряд, можна розкласти в ряд за степенями  $1/c$  (див., наприклад, В. Гайтлер. Квантовая теория излучения. М.: ИЛ, 1956):

$$\mathbf{f}_L = -\frac{4}{3} \frac{\varepsilon_0}{c^2} \dot{\mathbf{v}} + \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \ddot{\mathbf{v}} + \dots,$$

де  $\varepsilon_0$  — власна електростатична енергія заряду,  $\mathbf{v}$  — його швидкість, а крапками над літерами позначені похідні за часом. Слід зазначити, що цей розклад є асимптотичним.

Залишемо рівняння руху для заряду маси  $m_0$ , ураховуючи силу реакції випромінювання та зовнішню силу  $\mathbf{f}$ :

$$\left(m_0 + \frac{4}{3} \frac{\varepsilon_0}{c^2}\right) \dot{\mathbf{v}} = \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \ddot{\mathbf{v}} + \mathbf{f}.$$

Множник біля прискорення

$$m = m_0 + \frac{4}{3} \frac{\varepsilon_0}{c^2}$$

має зміст спостережувальної маси заряду. Внутрішня неузгодженість класичної електродинаміки проявляється в тому, що електромагнітна частина маси  $4\varepsilon_0/3c^2$  для точкового заряду є величиною безмежною  $\varepsilon_0 \sim c^2/r_0$ ,  $r_0 \rightarrow 0$ . Уважається, що ця безмежність компенсується безмежністю, яка формується силами неелектромагнітного походження в  $m_0$  (наприклад, сили Казимира), і в результаті ми спостерігаємо скінченну величину  $m$ .

Другий доданок у виразі для  $\mathbf{f}_L$  приводить до гальмування руху випромінюючого заряду. Наприклад, для квазіпружної зовнішньої сили  $\mathbf{f} = -m\omega_0^2 \mathbf{r}$  розв'язок рівняння руху дає загасаючі коливання<sup>6</sup>

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_0 \cos(\omega t + \delta) e^{-\gamma t/2}$$

<sup>6</sup>Див. відступ наприкінці цього параграфа.

з частотою  $\omega = \omega_0(1 - 3\gamma^2/8)$  і постійною загасання

$$\gamma = \frac{2 e^2 \omega_0^2}{3 m c^2}.$$

У результаті інтенсивність поглинання енергії таким осцилятором не матиме дельтаподібного характеру в околі частоти  $\omega_0$ , а буде функцією частоти з гострим максимумом у точці  $\omega_0$ .

Перейдемо до квантового опису. Рівняння Шредингера для хвильової функції  $\psi(q, t)$  описує, як ми знаємо, явища оборотні в часі: заміна  $t$  на  $(-t)$  приводить до рівняння для комплексно-спряженої хвильової функції  $\psi^*(q, t)$ . Здавалось би, що воно таким чином не спроможне пояснити скінченний час життя атома в збудженому стані, а тим самим і природну ширину спектральних ліній. Однак це можливо зробити, якщо відбирати потрібні нам розв'язки. Почнемо з простих феноменологічних міркувань.

Хвильову функцію атома  $\psi = \psi(q, t)$  розкладаємо в ряд за повною системою функцій, що описує стаціонарні стани:

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

де, згідно з принципом суперпозиції, коефіцієнт  $|C_n|^2$  дорівнює ймовірності знаходження атома в стані  $\psi_n$ .

Для простоти розглянемо дворівневий атом із станами: основним  $|1\rangle = \psi_1$  і збудженим  $|2\rangle = \psi_2$ . У системі, що складається з сукупності  $N$  таких атомів, маємо

$$N_2 = N |C_2|^2$$

атомів у збудженому стані. Унаслідок висвічування кількість атомів у збудженому стані зменшується за законом, який природно записати так:

$$-\frac{dN_2}{dt} = N_2 w_{2 \rightarrow 1},$$

де  $w_{2 \rightarrow 1}$  — ймовірність квантового переходу за одиницю часу атома зі збудженого стану  $|2\rangle$  в основний стан  $|1\rangle$ . Тобто ми вважаємо, що швидкість зменшення числа атомів у збудженому стані пропорційна їхній кількості в цьому стані.

Це рівняння вже є незворотним у часі й дає

$$N_2 = N e^{-\gamma t},$$

де стала загасання  $\gamma = w_{2 \rightarrow 1}$ . Звідси випливає, що

$$|C_2|^2 \sim e^{-\gamma t}$$

і коефіцієнти розкладу залежать від часу:

$$C_2 \sim e^{-\gamma t/2}.$$

У загальному випадку, урахування спонтанних переходів, коли  $C_n \sim e^{-\gamma_n t/2}$ , як бачимо, приводить до того, що стаціонарних станів

$$\psi_n(q, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \psi_n(q)$$

не існує, а маємо квазістаціонарні стани:

$$\psi_n(q) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t - \frac{\gamma_n}{2} t},$$

множник з  $\gamma_n$  дає їх загасання.

Причому декремент загасання  $\gamma_n$  можна підрахувати як імовірність переходу зі стану  $n$  у стани, що є нижчими, тобто мають менші значення енергії. Час життя атома в збудженому стані

$$\tau_n = 1/\gamma_n.$$

Оскільки  $\gamma_n$  визначається як імовірність переходу, що пропорційна до “числа фотонів плюс одиниця”, то час життя  $\tau_n$  залежить ще й від інтенсивності електромагнітного поля. Коли фотони відсутні, то маємо лише спонтанні переходи на нижчі рівні унаслідок взаємодії з нульовими коливаннями поля. Очевидно, що для основного стану, як стану з найменшою енергією, величина  $\gamma_0 = 0$ , а  $\tau_0 = \infty$  — стаціонарний стан. Цікаво, що врахування квазістаціонарності квантових станів формально можна здійснити, якщо енергію вважати комплексною величиною:  $E_n \rightarrow E_n - i\hbar\gamma_n/2$ .

Інтенсивність випромінювання без урахування квазістаціонарності станів була пропорційною до дельта-функції  $\delta(E_f - E_i)$ , яка у виразі для ймовірності переходу за одиницю часу  $w_{i \rightarrow f}$  забезпечує виконання закону збереження енергії. Тепер, якщо при

виведенні виразу для  $w_{i \rightarrow f}$  врахувати квазістаціонарні стани, то отримаємо замість дельта-функції такий вираз:

$$\begin{aligned}\delta(E_f - E_i) &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i}{\hbar}(E_f - E_i)t} dt \\ &= \frac{1}{\pi\hbar} \int_0^{\infty} \cos \left[ \left( \frac{E_f - E_i}{\hbar} \right) t \right] dt \\ &\rightarrow \frac{1}{\pi\hbar} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\gamma_f + \gamma_i}{2}t} \cos \left[ \left( \frac{E_f - E_i}{\hbar} \right) t \right] dt \\ &= \frac{1}{\pi\hbar} \operatorname{Re} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\gamma_f + \gamma_i}{2}t} e^{i\frac{E_f - E_i}{\hbar}t} dt = \frac{\gamma/2\pi\hbar}{\omega_{fi}^2 + (\gamma/2)^2},\end{aligned}$$

де

$$\omega_{fi} = \frac{E_f - E_i}{\hbar},$$

$$\gamma = \gamma_f + \gamma_i.$$

Отже, таке розмивання  $\delta$ -функції приводить до того, що спектральні лінії мають скінченну ширину: дельтаподібний профіль замінюється профілем, який називають контуром Лоренца (див. рис. 54). Цю ширину називають “природна ширина спектральної лінії”. Отже, наслідком квазістаціонарності атомних станів є те, що атом випромінює не на певній частоті  $\omega_0$ , а в інтервалі частот в околі  $\omega_0$ .

Для оцінки  $\gamma$  у випадку дворівневого атома скористаємось виразом для інтенсивності спонтанного випромінювання (див. §53), який із точністю до множника  $\hbar\omega$  дорівнює величині  $w_{2 \rightarrow 1}$ , підсумованих за хвильовим вектором і поляризацією фотона, а отже, дорівнює величині  $\gamma$ :

$$\gamma = \frac{I^{\text{сп}}(\omega)}{\hbar\omega},$$

$$\gamma = \frac{4}{3} \frac{\omega^3}{c^3 \hbar} |\mathbf{d}_{12}|^2.$$

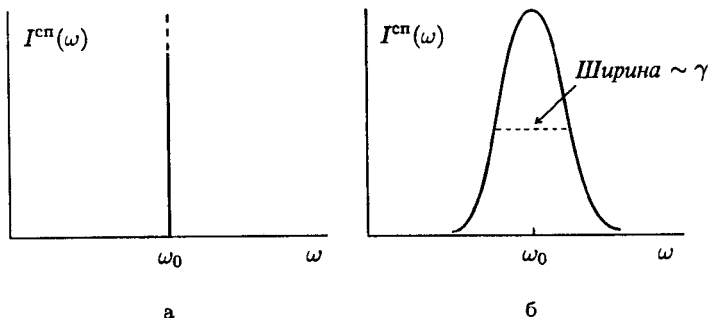


Рис. 54. Профілі атомної спектральної лінії: а —  $\delta$ -подібний; б — з урахуванням квазістаціонарності станів.

Зробимо чисельну прикидку. Матричний елемент дипольного моменту атома  $d_{12} \sim ea$ , де “розміри” атома  $a \sim a_B = \hbar^2/me^2$ , тому

$$\frac{\gamma}{\omega} \simeq \frac{\omega^2}{c^3 \hbar} e^2 a^2.$$

Енергія випромінювання  $\hbar\omega \sim e^2/a$  і

$$\frac{\gamma}{\omega} \simeq \left( \frac{e^2}{a \hbar} \right)^2 \frac{1}{c^3 \hbar} e^2 \left( \frac{\hbar^2}{me^2} \right)^2 = \left( \frac{e^2}{\hbar c} \right)^3.$$

Отже,

$$\frac{\gamma}{\omega} \sim \alpha^3,$$

де стала тонкої структури  $\alpha \simeq 1/137$ . Таким чином, відношення

$$\frac{\gamma}{\omega} \sim 10^{-7}.$$

Коли характерні частоти  $\omega \sim 10^{15} \text{ сек}^{-1}$ , то час життя атома в збудженому стані  $\tau \sim 10^{-8} \text{ сек}$ .

Якщо дипольні переходи заборонені, то час життя збільшується в  $(\lambda/a)^2$  разів. Атом у збудженому стані живе протягом

$\sim 10^{-2}$  сек і більше. Такі стани, як ми вже говорили, називають метастабільними.

Перейдемо тепер до побудови строгої теорії природної ширини спектральної лінії. Для розрахунку спектральної густини енергії нам уже недостатньо звичайної теорії збурень, як це робилось раніше при вивченні процесів поглинання і випромінювання світла. Необхідно переформулювати теорію збурень таким чином, щоб розв'язок рівняння Шредингера мав вигляд  $\sim e^{-\gamma t/2}$ , який ми встановили "феноменологічним" шляхом.

Пригадаємо загальні формули нестационарної теорії збурень:

$$\psi(q, t) = \sum_m C_m e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t} \psi_m^{(0)}(q),$$

$$i\hbar \dot{C}_m = \sum_n C_n \tilde{V}_{mn},$$

$$\tilde{V}_{mn} = e^{i\omega_{mn}t} V_{mn}.$$

Конкретизуємо задачу: нехай ми маємо дворівневий атом плюс електромагнітне поле. "Нульова" задача — це невзаємодіючі атом і поле. Нехай у початковий момент часу  $t = 0$  атом знаходиться в стані  $|2\rangle$  з енергією  $E_2$ , а фотони відсутні, тобто стан поля описується хвильовою функцією вакууму  $|0, \dots, 0\rangle$ . Кінцевий стан: атом знаходиться на нижньому рівні  $|1\rangle$  з енергією  $E_1$ , і поле характеризується хвильовою функцією  $|0, \dots, 0, 1_{k,\alpha}, 0, \dots, 0\rangle$  з наявністю одного фотона з хвильовим вектором  $k$  та поляризацією  $\alpha$ .

Отже, початкова хвильова функція

$$|i\rangle = |2\rangle|0, \dots, 0\rangle,$$

а кінцева

$$|f\rangle = |1\rangle|0, \dots, 0, 1_{k,\alpha}, 0, \dots, 0\rangle.$$

Нагадаємо також, що оператор збурення

$$\hat{V} = -\frac{e}{mc} (\mathbf{A} \hat{\mathbf{p}}) + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2.$$

У момент  $t = 0$  коефіцієнт  $C_i = 1$ ,  $C_f = 0$  і

$$\psi(q, t) = |i\rangle,$$



а при  $t \rightarrow \infty$  величина  $C_i \rightarrow 0$ . Виберемо розв'язок для  $C_i$  в такому вигляді:

$$C_i = e^{-\frac{\Gamma}{2}t},$$

де  $\Gamma$  — невідома величина, яку необхідно знайти. З наших загальних формул маємо

$$i\hbar\dot{C}_i = \sum_n C_n \tilde{V}_{in},$$

$$\tilde{V}_{ii} = 0.$$

Причому підсумовування за проміжними індексами  $n$  — це підсумовування за  $k$  та  $\alpha$ . Випишемо також рівняння для  $C_f$  і отримаємо таку систему:

$$i\hbar\dot{C}_i = \sum_{k,\alpha} C_f \tilde{V}_{if},$$

$$i\hbar\dot{C}_f = C_i \tilde{V}_{fi}.$$

Не враховуючи в другому рівнянні переходи “вверх” (тобто поглинання фотона), ми тим самим відбираємо розв'язки рівняння Шредингера, які описують еволюцію лише прямого переходу, тобто вносимо в цей процес незворотність у часі. виправданням цього може бути лише те, що взаємодія фотона й атома з переходом атома в збуджений стан відбувається за дуже великий час (порівняно з атомним часом). Образно кажучи, фотон із дуже малою ймовірністю зустріне знову “свій” атом. Хоча, урешті-решт, мандруючи Всесвітом, він і провзаємодіє з цим атомом. Приклад таких блукаючих фотонів ми маємо — це реліктові фотони (реліктове випромінювання)<sup>7</sup>.

Інтегруємо друге рівняння з урахуванням вибраної форми розв'язку для  $C_i$ :

$$C_f = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t C_i \tilde{V}_{fi} dt' = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{-\frac{\Gamma}{2}t'} e^{i\omega_{fi}t'} V_{fi} dt'$$

<sup>7</sup>Реліктове електромагнітне випромінювання випадково виявили в 1964 році американські радіоастрономи А. А. Пензіас і Р. В. Вільсон (Нобелівська премія 1978 року). Вони конструювали антени з якомога меншими власними шумами й дійшли до певної межі, якої не могли понизити. Виявилось, що цей докучливий шум і є реліктові фотони.

$$= \frac{1}{i\hbar} V_{fi} \frac{e^{-\frac{\Gamma}{2}t + i\omega_{fi}t} - 1}{i\omega_{fi} - \Gamma/2},$$

де частота

$$\omega_{fi} = \frac{E_f^{(0)} - E_i^{(0)}}{\hbar} = \frac{E_1 - E_2 + \hbar\omega_k}{\hbar},$$

$$\frac{E_2 - E_1}{\hbar} = \omega_0,$$

$$\omega_{fi} = \omega_k - \omega_0.$$

Повернемося тепер до першого рівняння системи:

$$i\hbar\dot{C}_i = \sum_{k,\alpha} \frac{V_{fi}}{i\hbar} \frac{e^{-\frac{\Gamma}{2}t + i\omega_{fi}t} - 1}{i\omega_{fi} - \Gamma/2} e^{i\omega_{if}t} V_{if}.$$

Оскільки  $C_i = e^{-\frac{\Gamma}{2}t}$ , то з нього випливає рівняння для невідомої величини  $\Gamma$ :

$$i\hbar \left(-\frac{\Gamma}{2}\right) e^{-\frac{\Gamma}{2}t} = \sum_{k,\alpha} \frac{V_{fi}}{i\hbar} \frac{e^{-\frac{\Gamma}{2}t + i\omega_{fi}t} - 1}{i\omega_{fi} - \Gamma/2} e^{i\omega_{if}t} V_{if},$$

або

$$\frac{\Gamma}{2} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{k,\alpha} |V_{fi}|^2 \frac{1 - e^{\frac{\Gamma}{2}t + i\omega_{if}t}}{i\omega_{fi} - \Gamma/2}.$$

Далі працюємо за теорією збурень: у правій частині покладемо  $\Gamma = 0$ , тобто застосовуємо метод ітерацій. Маємо

$$\frac{\Gamma}{2} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{k,\alpha} |V_{fi}|^2 \frac{1 - e^{i\omega_{if}t}}{i\omega_{fi}},$$

або

$$\frac{\Gamma}{2} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{k,\alpha} |V_{fi}|^2 \frac{(1 - \cos \omega_{if}t) - i \sin \omega_{if}t}{i\omega_{fi}}.$$

Ми розглядаємо час  $t \rightarrow \infty$ , тому внесок від  $\cos \omega_{if} t / \omega_{if} \rightarrow 0$  (як швидкоосцилююча функція вона не дає внеску). Далі використовуємо представлення  $\delta$ -функції:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin \omega_{fi} t}{\pi \omega_{fi}} = \delta(\omega_{fi}).$$

Таким чином,

$$\frac{\Gamma}{2} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}, \alpha} |V_{fi}|^2 \frac{1}{i\omega_{fi}} + \frac{\pi}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}, \alpha} |V_{fi}|^2 \delta(\omega_{fi}).$$

Позначимо

$$\Delta E_2 = \frac{1}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}, \alpha} |V_{fi}|^2 \frac{1}{\omega_{if}},$$

$$\frac{\gamma}{2} = \frac{\pi}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}, \alpha} |V_{fi}|^2 \delta(\omega_{fi}),$$

отже,

$$\frac{\Gamma}{2} = \frac{i}{\hbar} \Delta E_2 + \frac{\gamma}{2}.$$

Величина

$$\Delta E_2 = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \frac{|V_{fi}|^2}{E_2 - (E_1 + \hbar\omega_k)}$$

— це є не що інше, як зсув рівня енергії атома за рахунок взаємодії з полем у повній відповідності до загальної формули для другої поправки стандартної теорії збурень:

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

Так само величина  $\gamma$  є не що інше, як імовірність квантового переходу за одиницю часу, підсумована за поляризаціями і хвильовими векторами (а фактично за напрямками поширення) фотона:

$$\gamma = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} w_{i \rightarrow f},$$

$$\gamma = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fi}|^2 \delta(E_2 - E_1 - \hbar\omega_k).$$

Отже, при увімкненні поля енергетичний рівень зсувається і початковий стан загасає:

$$C_i = e^{-\frac{\gamma}{2}t} e^{-\frac{i}{\hbar}\Delta E_2 t}.$$

Знайдемо тепер імовірність перебування атома в стані  $|f\rangle$  при  $t \rightarrow \infty$ :

$$|C_f|^2 = \frac{|V_{fi}|^2}{\hbar^2} \frac{1}{\omega_{fi}^2 + (\gamma/2)^2}.$$

Обчислюємо повну енергію випромінювання:

$$E = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \hbar\omega_k |C_f|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \frac{|V_{fi}|^2 \hbar\omega_k}{\omega_{fi}^2 + (\gamma/2)^2}.$$

Перейдемо від підсумовування за  $\mathbf{k}$  до інтегрування й отримаємо

$$E = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\alpha} \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} \frac{\omega_k^2 d\omega_k}{c^3} \int d\Omega \frac{\hbar\omega_k |V_{fi}|^2}{(\omega_k - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2}.$$

Повернемось до постійної загасання:

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{\alpha} \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} \frac{\omega_k^2 d\omega_k}{c^3} \int d\Omega |V_{fi}|^2 \delta(\omega_k - \omega_0) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{\alpha} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\Omega |V_{fi}|^2 \frac{\omega_0^2}{c^3}, \end{aligned}$$

матричний елемент беремо тут при  $\omega_k = \omega_0$ . Тепер енергія

$$E = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} d\omega_k \hbar\omega_k \frac{\gamma}{(\omega_k - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2}.$$

Завдяки тому, що  $\gamma$  є малою величиною, можемо записати:

$$E = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} d\omega \hbar\omega_0 \frac{\gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2},$$

причому величину  $\gamma$  беремо при резонансній частоті  $\omega_0$ . Повна енергія

$$E = \int_0^{\infty} E_{\omega} d\omega,$$

де спектральна функція  $E_{\omega}$  має вигляд контура Лоренца (див. рис. 546):

$$E_{\omega} = \hbar\omega_0 \frac{\gamma/2\pi}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2}.$$

При  $\gamma \rightarrow 0$  контур Лоренца стає дельтаподібним:

$$E_{\omega} = \hbar\omega_0 \delta(\omega - \omega_0).$$

Зрозуміло, що повна енергія повинна дорівнювати енергії фотона  $\hbar\omega_0$ :

$$E = \int_0^{\infty} E_{\omega} d\omega = \hbar\omega_0.$$

У цьому легко переконатись

$$\begin{aligned} E &= \int_0^{\infty} \hbar\omega_0 \frac{\gamma/2\pi}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} d\omega = \hbar\omega_0 \int_{-\omega_0}^{\infty} \frac{\gamma/2\pi}{x^2 + (\gamma/2)^2} dx \\ &\simeq \hbar\omega_0 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\gamma/2\pi}{x^2 + (\gamma/2)^2} dx = \hbar\omega_0. \end{aligned}$$

Нижню межу, зважаючи на швидке спадання підінтегральної функції, ми поширили на  $(-\infty)$ .

Знайдені формули повністю збігаються з відповідними виразами феноменологічного підходу і строго обґрунтовують висновки, зроблені на їхній основі. Крім того, ми побачили, яким чином, відбираючи лише певні розв'язки оборотного в часі рівняння Шредингера, можна описувати необоротні процеси.

### Відступ.

Рівняння загасаючого осцилятора описує цілий ряд цікавих явищ, і не лише у фізиці. Наприклад, характерною рисою біологічних, психологічних і соціальних явищ також є їхня періодичність. Причому виняткову роль при цьому відіграє пам'ять у найширшому її розумінні. Саме вона зумовлює повторюваність тих

чи інших подій. Значною мірою будь-яке явище спричинюється інформованістю (або неінформованістю) про параметри, що визначають стан системи. Якщо через  $\Delta = \Delta(t)$  позначити нестачу інформації (неінформованість) у певний момент часу  $t$ , то її зменшення з часом залежить як від самої  $\Delta$  в цей момент, так і від усіх попередніх, тобто від пам'яті:  $\int_{t_0}^t K(t_0, t') \Delta(t') dt'$ , де  $t_0$  — несуттєвий для нас початковий момент, а ядро  $K$  залежить від конкретного механізму пам'яті (надалі вважаємо його сталою величиною). У лінійному наближенні за цими величинами рівняння для зменшення  $\Delta$  в часі можемо записати в такому вигляді:

$$-\dot{\Delta}(t) = K \int_{t_0}^t \Delta(t') dt' + K_1 \Delta(t).$$

Диференціюючи його за  $t$ , отримуємо рівняння для загасаючих коливань лінійного осцилятора:

$$\ddot{\Delta} + K_1 \dot{\Delta} + K \Delta = 0.$$

При достатньо добрій пам'яті, коли  $K > (K_1/2)^2$ , маємо осцилюючий розв'язок

$$\Delta = \Delta_0 e^{-\frac{K_1}{2} t} \sin(\omega t + \delta),$$

$$\omega = \sqrt{K - (K_1/2)^2},$$

де  $\delta$  — початкова фаза.

Можна наважитись за допомогою цього рівняння зробити спробу інтерпретації деяких явищ. Наприклад, якщо під інформацією розуміти взаємно негативну інформацію в подружньому житті, то ми знайдемо пояснення періодичності розлучень. Періодичністю моди на будь-що в людському житті, зрештою, як і циклічністю характерних рис у державному житті, ми також зобов'язані пам'яті. Екстремальні часові точки  $t_n$  величини  $\Delta$  наближено можна оцінити з рівняння  $\omega t + \delta = 2\pi n$ ,  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$  (точне рівняння лише зсуває початкову фазу). Отже,  $t_n = t_0 + 2\pi n t^*$ , де  $t_0$  — деякий характерний початковий час, а  $t^*$  — це натуральна, тобто природна, одиниця виміру часу: одна доба або один рік (величини, пов'язані з рухом Землі), час правління монарха (сумірний із середнім віком життя людини),

часова дистанція між поколіннями і т.п. Важливо, що в цих натуральних одиницях  $t^*$  періодичність явищ дорівнює  $2\pi$ . Читач сам може легко помітити це число ( $6 \div 7$ ) у багатьох явищах.

## § 57. Квантова теорія дисперсії світла

Однією із задач теорії дисперсії, або теорії розсіяння світла, є розрахунок залежності показника заломлення речовини  $n$  від частоти світла  $\omega$ :  $n = n(\omega)$ .

Електромагнітна хвиля, що падає на атом, індукує в ньому електричний дипольний момент, і в системі атомів виникає поляризація. Вектор поляризації  $\mathbf{P}$  — це середній дипольний момент тіла, розрахований на одиницю об'єму. З електродинаміки суцільного ізотропного середовища добре відомий зв'язок між вектором поляризації та середнім значенням напруженості макроскопічного поля  $\mathcal{E}$  в середовищі:

$$\epsilon \mathcal{E} = \mathcal{E} + 4\pi \mathbf{P},$$

де  $\epsilon$  — діелектрична проникність. Для ізотропного тіла в лінійному наближенні вектор поляризації  $\mathbf{P}$  пропорційний до вектора напруженості поля  $\mathcal{E}$ :

$$\mathbf{P} = \alpha \mathcal{E},$$

величину  $\alpha$  називають поляризованістю тіла. Отже,

$$\epsilon = 1 + 4\pi\alpha,$$

а з теорії Максвелла маємо зв'язок між діелектричною проникністю та показником заломлення  $\epsilon = n^2$ . Таким чином,

$$n^2 = 1 + 4\pi\alpha.$$

Узагалі кажучи, цей вираз визначає показник заломлення для розріджених систем. Для густих систем необхідно враховувати локальне поле, у результаті чого отримуємо добре відомий зв'язок:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \alpha$$

— формула Клаузіуса–Мосотті. Для анізотропного середовища величина  $\alpha$  є тензором.

Для розрахунку поляризованості  $\alpha$ , як впливає з її означення, нам необхідно знайти дипольний момент системи  $N$  атомів

$$\mathbf{P} = \frac{N}{V} \langle \mathbf{d} \rangle,$$

де  $\langle \mathbf{d} \rangle$  — середнє значення дипольного моменту атома

$$\mathbf{d} = e\mathbf{r}.$$

Для спрощення ми розглядаємо одноелектронний атом так, що  $\mathbf{r}$  — це радіус-вектор електрона, заряд якого  $e = -|e|$ , тому  $\mathbf{d} = -|e|\mathbf{r}$ . Якщо гамільтоніан ізольованого атома дорівнює  $\hat{H}_a$ , то при наявності поля гамільтоніан

$$\hat{H} = \hat{H}_a + \hat{V},$$

де

$$\hat{V} = -\frac{e}{mc} (\mathbf{A} \hat{\mathbf{p}})$$

— оператор взаємодії атома з полем. Ми нехтуємо в операторі взаємодії членом, пропорційним до  $\mathbf{A}^2$ , як величиною другого порядку мализни.

Нехай на атом падає монохроматичне світло частоти  $\omega$ . Поле вважаємо заданим, тобто в цьому випадку стан поля не змінюється. Іншими словами, мова не йде про операції знищення та породження фотонів, і тому векторний потенціал  $\mathbf{A}$  вважатимемо класичною величиною. Чому і за яких умов ми маємо право розглядати  $\mathbf{A}$  як класичну величину? Покажемо, що з квантовомеханічного погляду це означає, що ми маємо макроскопічне число фотонів  $N_{\mathbf{k},\alpha}$  з частотою  $\omega = \omega_{\mathbf{k}} = kc$ , хвильовим вектором  $\mathbf{k}$  і поляризацією  $\alpha$ . Можна говорити про своєрідну конденсацію фотонів у цьому стані:  $N_{\mathbf{k},\alpha} \gg 1$ . Макроскопічність числа фотонів означає, що їхня густина є величиною сталою при прямуюванні об'єму до безмежності, коли

$$\frac{N_{\mathbf{k},\alpha}}{V} = \text{const}, \quad V \rightarrow \infty.$$

У цьому випадку для середніх значень добутків операторів породження і знищення фотонів маємо:

$$\langle \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \rangle - \langle \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} \rangle = 1,$$



або, враховуючи, що  $N_{\mathbf{k},\alpha} = \langle \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} \rangle$ , отримаємо

$$\frac{\langle \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \rangle}{V} = \frac{1}{V} + \frac{N_{\mathbf{k},\alpha}}{V}$$

і в межі  $V \rightarrow \infty$

$$\frac{\langle \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \rangle}{V} = \frac{N_{\mathbf{k},\alpha}}{V} = \text{const.}$$

Це означає, що

$$\langle \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \rangle = \langle \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} \rangle$$

і, таким чином, оператори породження та знищення комутують між собою, а отже, їх можна розглядати як класичні величини:  $\hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} \sim \sqrt{N_{\mathbf{k},\alpha}}$ ,  $\hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \sim \sqrt{N_{\mathbf{k},\alpha}}$ . Ми приходимо до висновку, що при макроскопічному заповненні фотонами певного стану  $(\omega, \mathbf{k}, \alpha)$  електромагнітне поле можна описувати класичною мовою. Оператор векторного потенціалу для відповідної моди поля

$$\mathbf{A} = \sqrt{\frac{2\pi c^2 \hbar}{V \omega_k}} \mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \left\{ e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} + e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \right\}$$

записуємо з урахуванням часової залежності від гайзенбергівського зображення операторів  $\hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} = e^{i\delta} \sqrt{N_{\mathbf{k},\alpha}} e^{-i\omega t}$ ,  $\hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ = e^{-i\delta} \sqrt{N_{\mathbf{k},\alpha}} e^{i\omega t}$  ( $\delta$  — деяка початкова фаза) як класичну величину:

$$\mathbf{A} = \frac{\mathbf{A}_0}{2} e^{-i\omega t} + \frac{\mathbf{A}_0^*}{2} e^{i\omega t},$$

$$\mathbf{A}_0 = 2e^{i\delta} \sqrt{\frac{2\pi c^2 \hbar N_{\mathbf{k},\alpha}}{V \omega}} \mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}.$$

Ми розглядаємо випадок дипольного наближення, коли довжина хвилі

$$\lambda \sim 1000 \text{ \AA}, \quad \mathbf{k}\mathbf{r} \sim ka = 2\pi a/\lambda \ll 1,$$

де  $a$  — довжина порядку лінійних розмірів атома.

Тому  $e^{ikr} \simeq 1 + \dots$ , і отже, в довгохвильовому наближенні амплітуда хвилі  $\mathbf{A}_0$  не міняється, якщо  $\mathbf{r}$  змінюється в межах атома. Таким чином, величину  $\mathbf{A}_0$  вважаємо постійною.

Нехай

$$\psi_n^{(0)}(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} \psi_n^{(0)}(\mathbf{r})$$

є хвильовою функцією  $n$ -го стаціонарного стану ізолюваного атома. Хвильову функцію атома в електромагнітному полі шукаємо за нестационарною теорією збурень. У першому наближенні

$$\psi_n(\mathbf{r}, t) = \psi_n^{(0)}(\mathbf{r}, t) + \sum_{k(k \neq n)} C_{kn}^{(1)} \psi_k^{(0)}(\mathbf{r}, t),$$

$$C_{kn}^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \int \tilde{V}_{kn}(t) dt = \frac{1}{i\hbar} \int V_{kn}(t) e^{i\omega_{kn} t} dt,$$

$$\omega_{kn} = \frac{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}}{\hbar},$$

а матричний елемент оператора збурення

$$\begin{aligned} V_{kn}(t) &= \langle k | \hat{V} | n \rangle = -\frac{e}{mc} \langle k | \mathbf{A} \hat{\mathbf{p}} | n \rangle = -\frac{e}{mc} \mathbf{A} \langle k | \hat{\mathbf{p}} | n \rangle \\ &= -\frac{e}{mc} \mathbf{A} \mathbf{p}_{kn}. \end{aligned}$$

Будемо шукати середнє значення дипольного моменту атома для  $n$ -го квантового стану:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{d} \rangle &= \mathbf{d}_{nn} = \langle n | \mathbf{d} | n \rangle = \int \psi_n^*(\mathbf{r}, t) e \mathbf{r} \psi_n(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \\ &= d_{nn}^{(0)} + \sum_{k(k \neq n)} \left[ C_{kn}^{(1)} e \mathbf{r}_{nk} e^{i\omega_{nk} t} + C_{kn}^{(1)*} e \mathbf{r}_{kn} e^{i\omega_{kn} t} \right] \\ &+ \sum_{k(k \neq n)} \sum_{k'(k' \neq n)} (\dots) + \dots \end{aligned}$$

Тут додано із двома сумами за  $k$  та  $k'$  пропорційний до квадрата  $C_{kn}^{(1)}$  і отже, його внесок, як величину другого порядку мализни, надалі не враховуємо. Середнє значення дипольного моменту незбуреного атома  $d_{nn}^{(0)}$  є сталою величиною і для хвильових функцій певної парності, як ми бачили в теорії ефекту Штарка, дорівнює нулеві,  $d_{nn}^{(0)} = 0$ . Крім того, ми цікавимося лише дипольним моментом, індукованим зовнішнім полем. Таким чином,

$$\mathbf{d}_{nn} = \sum_{k(k \neq n)} \left[ e \mathbf{r}_{nk} C_{kn}^{(1)} e^{i\omega_{nk}t} + \text{к.с.} \right],$$

де через “к.с.” позначена величина, комплексно спряжена до першого члена. Далі знаходимо

$$\begin{aligned} C_{kn}^{(1)} &= \frac{1}{i\hbar} \left( -\frac{e}{mc} \right) \int e^{i\omega_{kn}t} \left\{ \frac{(\mathbf{A}_0 \mathbf{p}_{kn})}{2} e^{-i\omega t} + \frac{(\mathbf{A}_0^* \mathbf{p}_{kn})}{2} e^{i\omega t} \right\} dt \\ &= \frac{1}{i\hbar} \left( -\frac{e}{mc} \right) \left\{ \frac{(\mathbf{A}_0 \mathbf{p}_{kn})}{2} \frac{e^{i\omega_{kn}t - i\omega t}}{i(\omega_{kn} - \omega)} + \frac{(\mathbf{A}_0^* \mathbf{p}_{kn})}{2} \frac{e^{i\omega_{kn}t + i\omega t}}{i(\omega_{kn} + \omega)} \right\} + 0. \end{aligned}$$

Ми тут опустили постійну інтегрування (позначену нулем), тобто внесок від нижньої границі  $t_0$ , вважаючи, що збурення при  $t = t_0$  дорівнює нулеві. Можна скористатись і так званою адіабатичною гіпотезою, згідно з якою вмикання збурення відбувається поступово: від нуля в далекому минулому  $t_0 = -\infty$  до його скінченного значення в момент часу  $t$ . Тепер

$$\begin{aligned} \mathbf{d}_{nn} &= \frac{e^2}{m\hbar c} \sum_{k(k \neq n)} \left\{ \mathbf{r}_{nk} \left[ \frac{(\mathbf{A}_0 \mathbf{p}_{kn})}{2} e^{-i\omega t} \frac{1}{\omega_{kn} - \omega} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{(\mathbf{A}_0^* \mathbf{p}_{kn})}{2} e^{i\omega t} \frac{1}{\omega_{kn} + \omega} \right] + \text{к.с.} \right\} \\ &= \frac{e^2}{\hbar mc} \sum_{k(k \neq n)} \left\{ \frac{e^{-i\omega t}}{2} \left[ \frac{\mathbf{r}_{nk} (\mathbf{A}_0 \mathbf{p}_{kn})}{\omega_{kn} - \omega} + \frac{\mathbf{r}_{nk}^* (\mathbf{A}_0 \mathbf{p}_{kn}^*)}{\omega_{kn} + \omega} \right] + \text{к.с.} \right\}. \end{aligned}$$

Перепишемо цей вираз через амплітуду напруженості електричного поля замість амплітуди векторного потенціалу  $\mathbf{A}_0$ . Для цього

го нагадаємо, що

$$\mathcal{E} = -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{A}} = -\frac{1}{c} \left\{ -i\omega \frac{\mathbf{A}_0}{2} e^{-i\omega t} + i\omega \frac{\mathbf{A}_0^*}{2} e^{i\omega t} \right\}.$$

Отже,

$$\mathcal{E} = \frac{\mathcal{E}_0}{2} e^{-i\omega t} + \frac{\mathcal{E}_0^*}{2} e^{i\omega t},$$

де амплітуда напруженості

$$\mathcal{E}_0 = \frac{i\omega \mathbf{A}_0}{c},$$

$$\mathbf{A}_0 = \mathcal{E}_0 \frac{c}{i\omega}.$$

Крім того,

$$\mathbf{p}_{kn} = m \dot{\mathbf{r}}_{kn} = im\omega_{kn} \mathbf{r}_{kn}$$

і

$$\mathbf{r}_{kn}^* = \mathbf{r}_{nk}.$$

З уваги на це,

$$\mathbf{d}_{nn} = \frac{e^2}{\hbar} \sum_{k(k \neq n)} \left\{ \frac{e^{-i\omega t}}{2} \frac{\omega_{kn}}{\omega} \left[ \mathbf{r}_{nk} \frac{(\mathcal{E}_0 \mathbf{r}_{kn})}{\omega_{kn} - \omega} - \mathbf{r}_{kn} \frac{(\mathcal{E}_0 \mathbf{r}_{nk})}{\omega_{kn} + \omega} \right] + \text{к.с.} \right\}.$$

Розпишемо тепер вектори за компонентами і праву частину цієї рівності зобразимо як подвоєну дійсну частину:

$$d_{nn}^\mu = \text{Re} \left\{ e^{-i\omega t} \sum_{\nu} \frac{e^2}{\hbar} \sum_{k(k \neq n)} \frac{\omega_{kn}}{\omega} \left[ \frac{x_{nk}^\mu x_{kn}^\nu}{\omega_{kn} - \omega} - \frac{x_{kn}^\mu x_{nk}^\nu}{\omega_{kn} + \omega} \right] \mathcal{E}_0^\nu \right\},$$

причому індекси  $\nu, \mu = (x, y, z)$ .

Уведемо означення тензора атомної поляризованості  $\beta_{\mu\nu}$ :

$$d_{nn}^\mu = \text{Re} \left\{ \sum_{\nu} \beta_{\mu\nu} e^{-i\omega t} \mathcal{E}_0^\nu \right\}.$$

Отже, виходить, що

$$\beta_{\mu\nu} = \frac{e^2}{\hbar} \sum_{k(k \neq n)} \frac{\omega_{kn}}{\omega} \left\{ \frac{x_{nk}^\mu x_{kn}^\nu}{\omega_{kn} - \omega} - \frac{x_{kn}^\mu x_{nk}^\nu}{\omega_{kn} + \omega} \right\},$$

а тензор поляризованості системи:

$$\alpha_{\mu\nu} = \frac{N}{V} \beta_{\mu\nu}.$$

Розглянемо найпростіший випадок, коли координатні осі напрямлені вздовж головних осей тензора поляризованості,  $\beta_{\mu\nu} \sim \delta_{\mu\nu}$ :

$$\beta_{xx} = \frac{e^2}{\hbar} \sum_{k(k \neq n)} \frac{\omega_{kn}}{\omega} |x_{nk}|^2 \left( \frac{1}{\omega_{kn} - \omega} - \frac{1}{\omega_{kn} + \omega} \right),$$

або

$$\beta_{xx} = 2 \frac{e^2}{\hbar} \sum_{k(k \neq n)} \frac{\omega_{kn} |x_{nk}|^2}{\omega_{kn}^2 - \omega^2}.$$

Якщо в цьому виразі  $x$  замінити на  $y$ , отримаємо  $\beta_{yy}$ , а заміна  $x$  на  $z$  дає  $\beta_{zz}$ . Уведемо величину, яку називають “сила осцилятора”:

$$f_{kn} = \frac{2m\omega_{kn}}{\hbar} |x_{kn}|^2.$$

Тоді

$$\beta_{xx} = \frac{e^2}{m} \sum_{k(k \neq n)} \frac{f_{kn}}{\omega_{kn}^2 - \omega^2}.$$

Для ізотропного розрідженого середовища, з якого ми починали наш розгляд, поляризованість є скаляром  $\beta = \beta_{xx} = \beta_{yy} = \beta_{zz}$ , і ми отримуємо для показника заломлення<sup>8</sup>:

$$n^2 = 1 + \frac{4\pi e^2 N}{mV} \sum_{k(k \neq n)} \frac{f_{kn}}{\omega_{kn}^2 - \omega^2}.$$

---

<sup>8</sup>Сподіваємось, що читач не буде плутати нумерацію хвильової функції початкового стану знаком  $n$  із позначенням показника заломлення літерою  $n$ .

Цей вираз є в повній відповідності із класичною формулою для показника заломлення, причому величину  $f_{kn}$  теж називають силою осцилятора, яка має зміст кількості оптичних електронів з власною частотою коливань  $\omega_{kn}$ . Дослід показував, однак, що це число є меншим за одиницю. Квантова механіка дає просте пояснення цьому. Величини  $f_{kn}$  у квантовій механіці вже не є цілими числами, крім того, вони можуть бути як додатними, так і від'ємними числами залежно від знака частоти переходу  $\omega_{kn}$ . Легко довести, що їхня сума дорівнює одиниці. Справді,

$$\begin{aligned}\sum_k f_{kn} &= \sum_k \frac{2m}{\hbar} \omega_{kn} |x_{kn}|^2 = \sum_k \frac{m}{\hbar} (\omega_{kn} x_{kn} x_{nk} - \omega_{nk} x_{nk} x_{kn}) \\ &= \sum_k \frac{1}{i\hbar} (x_{nk} p_{kn} - p_{nk} x_{kn}) = \frac{1}{i\hbar} \langle n | x \hat{p} - \hat{p} x | n \rangle = \langle n | n \rangle = 1,\end{aligned}$$

тут  $p$  є  $x$ -компонентою оператора імпульсу електрона.

Отже, ми отримали так зване правило сум для сил осциляторів (теорема Томаса-Райхе-Куна):

$$\sum_k f_{kn} = 1.$$

На рис. 55 зображена частотна залежність показника заломлення в області резонансних частот для додатної ( $f_{kn} > 0$ ) дисперсії та від'ємної ( $f_{kn} < 0$ ), коли атом знаходиться в збудженому стані:  $E_k^{(0)} < E_n^{(0)}$ . Якщо атом знаходиться в основному стані, то очевидно всі  $f_{kn} > 0$ .

Коли система атомів перебуває в термодинамічно рівноважному стані при температурі  $T$ , то ймовірність перебування атома в початковому стані з енергією  $E_n^{(0)}$  задається розподілом Больцмана

$$\rho_n = \frac{e^{-E_n^{(0)}/T}}{Z},$$

де статистична сума

$$Z = \sum_n e^{-E_n^{(0)}/T}.$$

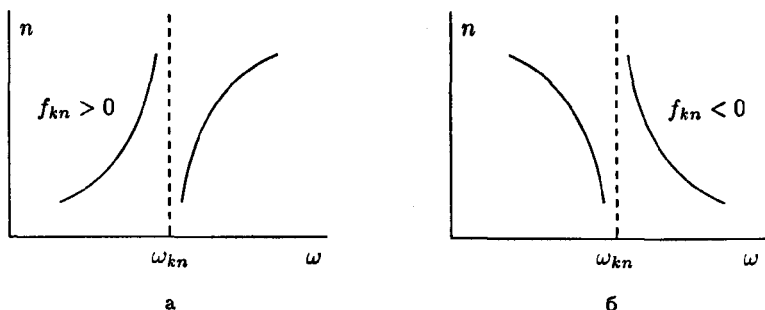


Рис. 55. Поведінка показника заломлення в області резонансних частот: а — додатна дисперсія; б — від'ємна дисперсія.

За означенням термодинамічне середнє індукованого полем дипольного моменту

$$\langle \mathbf{d} \rangle = \sum_n \rho_n \mathbf{d}_{nn}.$$

Для поляризованості  $\alpha$  тепер знаходимо:

$$\alpha = \frac{N e^2}{V m} \sum_n \rho_n \sum_k \frac{f_{kn}}{\omega_{kn}^2 - \omega^2}.$$

Звідси можна отримати температурну залежність для показника заломлення.

В околі резонансних частот  $\omega = \omega_{kn}$  одержані вирази, як бачимо, не працюють, оскільки в знаменнику отримуємо нулі. Причина цього полягає в тому, що ми розглядаємо атомні стани як стаціонарні.

Для того, щоб працювати в околі резонансної частоти, ми мусимо взяти до уваги час життя атомів у збуджених станах, урахувавши, що немає стаціонарних станів, а є лише квазістаціонарні. Це легко зробити заміною стаціонарних станів квазістаціонарними, а саме:

$$\psi_n^{(0)}(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} \psi_n(\mathbf{r})$$

на

$$\psi_n^{(0)}(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t - \frac{\gamma_n}{2} t} \psi_n(\mathbf{r}) = e^{-\frac{i}{\hbar} (E_n^{(0)} - i\hbar\gamma_n/2) t} \psi_n(\mathbf{r}),$$

та для спряжених функцій

$$\psi_k^{(0)*}(\mathbf{r}, t) = e^{\frac{i}{\hbar} E_k^{(0)} t} \psi_k^*(\mathbf{r})$$

на

$$\psi_k^{(0)*}(\mathbf{r}, t) = e^{\frac{i}{\hbar} E_k^{(0)} t - \frac{\gamma_k}{2} t} \psi_k^*(\mathbf{r}) = e^{\frac{i}{\hbar} (E_k^{(0)} + i\hbar\gamma_k/2) t} \psi_k^*(\mathbf{r}),$$

де  $\gamma_k, \gamma_n$  — постійні загасання для станів з індексами  $k$  та  $n$ .  
У результаті, повторивши попередні викладки, для атомної поляризованості знаходимо

$$\beta_{xx} = \frac{e^2}{\hbar} \sum_k \frac{\omega_{kn}}{\omega} |x_{kn}|^2 \left( \frac{1}{\omega_{kn} - \omega - i(\gamma/2)} - \frac{1}{\omega_{kn} + \omega + i(\gamma/2)} \right),$$

де  $\gamma = \gamma_k + \gamma_n$ .

Зрозуміло, що  $\beta$  і  $\alpha$  в цьому випадку є комплексними величинами:

$$\alpha = \alpha' + i\alpha'',$$

$$\alpha' = \frac{e^2 N}{2m\omega V} \sum_k f_{kn} \left[ \frac{\omega_{kn} - \omega}{(\omega_{kn} - \omega)^2 + (\gamma/2)^2} - \frac{\omega_{kn} + \omega}{(\omega_{kn} + \omega)^2 + (\gamma/2)^2} \right],$$

$$\alpha'' = \frac{\pi e^2 N}{2m\omega V} \sum_k f_{kn} \left[ \frac{\gamma/2\pi}{(\omega_{kn} - \omega)^2 + (\gamma/2)^2} + \frac{\gamma/2\pi}{(\omega_{kn} + \omega)^2 + (\gamma/2)^2} \right].$$

Комплексним є і показник заломлення

$$n = n' + in'',$$

$$n^2 = 1 + 4\pi(\alpha' + i\alpha''),$$

$$(n')^2 - (n'')^2 = 1 + 4\pi\alpha',$$

$$n'' = \frac{2\pi\alpha''}{n'}.$$



Як бачимо, в околі резонансної частоти величини  $\alpha'$  та  $\alpha''$ , а з ними й показник заломлення, мають скінченні значення.

Комплексний характер показника заломлення легко інтерпретувати. У міру проходження світла через речовину його інтенсивність зменшується. Якщо світло поширюється, наприклад, уздовж осі  $z$ , то амплітуда хвилі пропорційна до

$$e^{ikz} = e^{i\frac{\omega}{v}z} = e^{i\frac{\omega}{c}zn} = e^{i\frac{\omega}{c}zn'} e^{-\frac{\omega}{c}zn''},$$

де  $v = c/n$  — швидкість поширення світла в середовищі. Звідси можна знайти коефіцієнт поглинання світла для середовища через  $n''$ . Справді, інтенсивність світла, яка пропорційна до квадрата амплітуди хвилі, експоненціально спадає зі збільшенням  $z$ :

$$I = I_0 e^{-\kappa z},$$

де величина

$$\kappa = \frac{2\omega}{c} n''$$

має зміст коефіцієнта поглинання світла. Отже,

$$\kappa = \frac{4\pi\omega\alpha''}{n'c}$$

або, підставляючи явний вигляд уявної частини поляризованості, маємо:

$$\begin{aligned} \kappa = & \frac{2\pi^2 e^2 N}{mc n' V} \sum_k f_{kn} \left\{ \frac{\gamma/2\pi}{(\omega_{kn} - \omega)^2 + (\gamma/2)^2} \right. \\ & \left. + \frac{\gamma/2\pi}{(\omega_{kn} + \omega)^2 + (\gamma/2)^2} \right\}. \end{aligned}$$

Урахування температурної залежності здійснимо, якщо помножимо цей вираз на ймовірність реалізації початкового стану  $\rho_n$  і підсумуємо за індексом  $n$ . При цьому в другому доданку "німі" індекси підсумовування поміняємо місцями і з урахуванням того, що

$$\omega_{kn} = -\omega_{nk}, \quad f_{kn} = -f_{nk},$$

$$\rho_k / \rho_n = e^{-\hbar\omega_{kn}/T},$$

остаточно знаходимо:

$$\kappa = \frac{2\pi^2 e^2 N}{mc n' V} \sum_n \sum_k \rho_n (1 - e^{-\hbar \omega_{kn}/T}) f_{kn} \frac{\gamma/2\pi}{(\omega_{kn} - \omega)^2 + (\gamma/2)^2}.$$

Якщо частота  $\omega$  близька до резонансної, то з усієї суми важливим є лише один доданок, який називається коефіцієнтом поглинання в спектральній лінії:

$$\kappa = \frac{2\pi^2 e^2 N}{mc n' V} \rho_n (1 - e^{-\hbar \omega/T}) f_{kn} \frac{\gamma/2\pi}{(\omega_{kn} - \omega)^2 + (\gamma/2)^2}.$$

Другий доданок, який зменшує поглинання, ураховує внесок у випромінювання спонтанних переходів зі збуджених станів атомів. Цей внесок, як правило, несуттєвий, унаслідок того, що  $\hbar \omega/T \gg 1$ . Як бачимо, профіль коефіцієнта поглинання збігається з профілем спектральної лінії і має лоренцівський характер. Площа під цим контуром, тобто інтеграл за  $\omega$ , є пропорційною до сили осцилятора, що дозволяє її експериментально визначити через вимірювання коефіцієнта поглинання.

**Приклад.** Сила осцилятора лінійного гармонічного осцилятора. За означенням

$$f_{kn} = \frac{2m}{\hbar} \omega_{kn} |x_{kn}|^2,$$

а далі, використовуючи вираз оператора координати через оператори породження і знищення, маємо

$$\begin{aligned} x_{kn} &= \langle k|x|n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle k|\hat{b} + \hat{b}^+|n \rangle \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\sqrt{n} \delta_{k,n-1} + \sqrt{n+1} \delta_{k,n+1}). \end{aligned}$$

Отже,

$$|x_{kn}|^2 = \frac{\hbar}{2m\omega} [n \delta_{k,n-1} + (n+1) \delta_{k,n+1}],$$

перехресний доданок, зрозуміло, дає нуль. Ураховуючи, що  $\omega_{n-1,n} = -\omega$ , а  $\omega_{n+1,n} = \omega$ , маємо остаточно

$$f_{kn} = (n+1) \delta_{k,n+1} - n \delta_{k,n-1}.$$

Перевіримо правило сум:

$$\sum_k f_{kn} = (n+1) - n = 1,$$

а підсумовування за другим індексом дає

$$\sum_n f_{kn} = (k-1) + 1 - (k+1) = -1,$$

як і повинно бути.

## § 58. Фотоефект

Система заряджених частинок, які знаходяться у зв'язаному стані, при поглинанні фотонів достатньо високої енергії може розпадатись. Наприклад, таким явищем є розщеплення ядер при поглинанні фотона, яке має назву фоторозщеплення, а виривання електронів з атома під дією фотона називають фотоелектричним ефектом, або просто — фотоефектом. Процесом, зворотним до фотоефекту (фотоіонізації), є радіаційна рекомбінація електрона та йонізованого атома: при зіткненні електрона з йоном система переходить у зв'язаний збуджений стан із наступними переходами з випромінюванням фотонів у стани з усе нижчими значеннями енергії аж до основного стану.

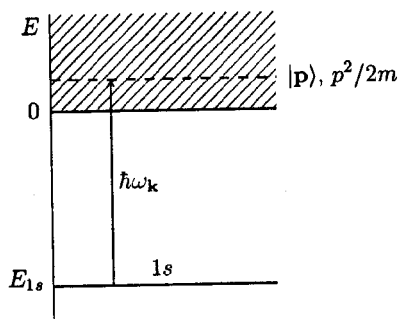


Рис. 56. Квантові переходи при фотоефекті.

Розглянемо задачу розрахунку ймовірності фотоефекту. Нехай електрон в атомі (див. рис. 56) перебуває в  $|1s\rangle$ -стані з енергією  $E_{1s}$  (за класифікацією рентгенівських термів — це  $K$ -оболонка), а стан електромагнітного поля задається амплітудою  $|0, \dots, 0, N_{\mathbf{k}, \alpha} = 1, 0, \dots\rangle$ , що описує наявність одного фотона з енергією  $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$ , хвильовим вектором  $\mathbf{k}$  і поляризацією  $\alpha$  так, що початковий стан системи “атом плюс поле”

$$|i\rangle = |1s\rangle|0, \dots, 0, N_{\mathbf{k}, \alpha} = 1, 0, \dots\rangle.$$

Кінцевий стан системи  $|f\rangle$  описує вакуумний стан поля і електрон у незв'язаному стані з енергією  $\mathbf{p}^2/2m$ . Причому вважаємо хвильову функцію електрона в нульовому наближенні плоскою хвилею. Це означає, що взаємодію електрона з йоном ми розглядаємо як мале збурення, тобто швидкість електрона вважаємо великою. Отже, енергія фотона є великою в порівнянні з енергією йонізації. У загальному випадку ми повинні брати для електрона точну хвильову функцію неперервного спектра. Таким чином:

$$|f\rangle = |\mathbf{p}\rangle|0, \dots, 0, \dots\rangle,$$

де хвильова функція електрона в кінцевому стані:

$$|\mathbf{p}\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}.$$

Випишемо відповідні енергії:

$$E_i^{(0)} = E_{1s} + E_0 + \hbar\omega_{\mathbf{k}},$$

$$E_f^{(0)} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + E_0,$$

$E_0$  — енергія вакууму електромагнітного поля.

У загальному виразі для ймовірності квантового переходу за одиницю часу

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{V} | i \rangle|^2 \delta(E_f^{(0)} - E_i^{(0)})$$

в матричний елемент оператора взаємодії дає внесок лише перший доданок:

$$\hat{V} = -\frac{e}{mc}(\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}}),$$

оскільки розглядаємо однофотонний перехід. Цей матричний елемент ми розраховували при обчисленні інтенсивності випромінювання і поглинання світла в §53. Тому, не повторюючи цих викладок, виписуємо результат:

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{e}{mc} \right)^2 \frac{2\pi c^2 \hbar}{V \omega_k} \left| \langle \mathbf{p} | e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} (\mathbf{e}_{k,\alpha} \hat{\mathbf{p}}) | 1s \rangle \right|^2 \\ \times \delta \left( \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \hbar\omega_k - E_{1s} \right).$$

Дельта-функція забезпечує виконання закону збереження енергії:

$$\frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \hbar\omega_k - E_{1s} = 0,$$

де  $E_{1s}$  — це енергія йонізації атома, або робота виходу  $I$ , узята з оберненим знаком,  $E_{1s} = -I$ . Отже, ми отримуємо закон фотоэффекту, який встановив Айнштейн у 1905 році:

$$\hbar\omega_k = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + I.$$

Підсумуємо вираз для ймовірності переходу за всіма можливими імпульсами електрона, що вилітає з атома:

$$w = \sum_{\mathbf{p}} w_{i \rightarrow f}.$$

Якщо цю величину поділити на густину падаючого потоку фотонів (він у нас один)  $j = c/V$ , то ми отримуємо повний переріз фотоэффекту

$$\sigma = \frac{w}{j}.$$

Перейдемо стандартним чином у рівнянні для  $w$  від підсумовування за  $\mathbf{p}$  до інтегрування:

$$\sigma = \frac{V}{c} \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int w_{i \rightarrow f} d\mathbf{p}.$$

Уведемо для інтегрування сферичну систему координат:

$$\sigma = \int d\Omega \frac{V}{c} \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty p^2 w_{i \rightarrow f} dp.$$

Звідси знаходимо диференціальний переріз фотоефекту:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{V}{c} \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty p^2 w_{i \rightarrow f} dp.$$

Нам залишилось обчислити матричний елемент

$$\langle p | e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \hat{\mathbf{p}}) | 1s \rangle = \left( \langle 1s | e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \hat{\mathbf{p}}) | p \rangle \right)^*.$$

Цю рівність отримуємо інтегруванням частинами та з урахуванням умови поперечності поля  $(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \mathbf{k}) = 0$ . Тепер

$$\begin{aligned} \langle 1s | e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \hat{\mathbf{p}}) | p \rangle &= \int \frac{e^{-r/a}}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \hat{\mathbf{p}}) \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar} d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi a^3 V}} (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \mathbf{p}) \int e^{-r/a} e^{i\mathbf{r}\mathbf{q}} d\mathbf{r} \\ &= \frac{(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \mathbf{p})}{\sqrt{\pi a^3 V}} \frac{8\pi a^3}{(1 + a^2 q^2)^2}, \end{aligned}$$

де  $\mathbf{q} = \mathbf{p}/\hbar - \mathbf{k}$  — імпульс передачі. Ми скористались явним виразом для  $|1s\rangle$ -стану водневої задачі ( $a = a_B = \hbar^2/m_e^2$ ), а також тим, що плоска хвиля є власною функцією оператора імпульсу  $\hat{\mathbf{p}}$ .

Підставимо цей матричний елемент у вираз для диференціального перерізу і виконаємо, завдяки  $\delta$ -функції, інтегрування за імпульсом  $p$ :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{V}{c} \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{e}{mc} \right)^2 \frac{2\pi c^2 \hbar}{V\omega} \frac{(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \mathbf{p})^2}{\pi a^3 V} \frac{(8\pi a^3)^2}{(1 + q^2 a^2)^4} \frac{p^2}{p/m},$$

причому пам'ятаємо, що імпульс  $\mathbf{p}$  та частота  $\omega$  пов'язані рівнянням Айнштейна для фотоефекту. Отже, остаточний вираз для диференціального перерізу фотоефекту є таким:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 32 \frac{e^2}{mc\omega\hbar^3} a^3 p \frac{(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \mathbf{p})^2}{(1 + q^2 a^2)^4}.$$

Дослідимо цей вираз, виконуючи спочатку ряд елементарних перетворень:

$$a^2 q^2 = a^2 \left( \frac{\mathbf{p}}{\hbar} - \mathbf{k} \right)^2 = a^2 \left( \frac{p}{\hbar} \right)^2 + a^2 k^2 - 2a^2 \frac{pk}{\hbar} \cos \theta,$$

тут  $\cos \theta = \cos(\widehat{\mathbf{p}, \mathbf{k}})$ . Далі, використовуючи рівняння Айнштейна і вираз для енергії йонізації для  $|1s\rangle$ -стану атома водню

$$I = \frac{e^2}{2a} = \frac{\hbar^2}{2ma^2} = \frac{me^4}{2\hbar^2},$$

маємо:

$$\begin{aligned} 1 + q^2 a^2 &= 1 + a^2 \left( \frac{p}{\hbar} \right)^2 + a^2 k^2 - \frac{2pka^2}{\hbar} \cos \theta \\ &= 1 + a^2 \frac{2m}{\hbar^2} (\hbar\omega - I) + a^2 k^2 - \frac{2pka^2}{\hbar} \cos \theta \\ &= 1 + \frac{a^2 2m}{\hbar^2} \left( \hbar\omega - \frac{e^2}{2a} \right) + a^2 k^2 - \frac{2pka^2}{\hbar} \cos \theta \\ &= 1 + \frac{\hbar\omega}{I} - 1 + a^2 k^2 - \frac{2pka^2}{\hbar} \cos \theta \\ &= \frac{\hbar\omega}{I} + a^2 k^2 - \frac{2pka^2}{\hbar} \cos \theta \\ &= \frac{\hbar\omega}{I} \left\{ 1 + \frac{a^2 k^2 I}{\hbar\omega} - \frac{2pka^2 I}{\hbar^2 \omega} \cos \theta \right\} \\ &= \frac{\hbar\omega}{I} \left\{ 1 + \frac{\hbar\omega}{2mc^2} - \frac{v}{c} \cos \theta \right\}, \end{aligned}$$

де  $v = p/m$  — швидкість фотоелектрона. Оскільки ми розглядаємо нерелятивістський випадок  $\hbar\omega \ll mc^2$ , то для диференціального перерізу знаходимо:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 32 \frac{e^2}{mc\omega\hbar^3} a^3 p \frac{(\mathbf{e}_{\mathbf{k}, \alpha} \mathbf{p})^2}{\left(1 - \frac{v}{c} \cos \theta\right)^4} \left( \frac{I}{\hbar\omega} \right)^4.$$

Одиничний вектор поляризації  $\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}$  спрямуємо вздовж осі  $x$ , а хвильовий вектор  $\mathbf{k}$  — уздовж осі  $z$ . У сферичних координатах  $x$ -компонента імпульсу електрона

$$p_x = (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \mathbf{p}) = p \sin \theta \cos \varphi,$$

де  $\varphi$  — азимутальний кут. Остаточно

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 64 \frac{e^2}{\hbar c} a^2 \left( \frac{ap}{\hbar} \right)^3 \left( \frac{I}{\hbar\omega} \right)^5 \frac{\sin^2 \theta \cos^2 \varphi}{(1 - \frac{v}{c} \cos \theta)^4}.$$

Отже, як не парадоксально, найімовірніше, що електрон вилітає в напрямку поляризації фотона ( $\theta = \pi/2$ ,  $\varphi = 0$ ). У напрямку поширення фотона ( $\theta = 0$ ) імовірність вильоту фотоелектрона дорівнює нулеві. Знаменник у виразі диференціального перерізу збільшує ймовірність вильоту електрона вперед зі збільшенням його швидкості.

При великих енергіях кванта  $p \simeq \sqrt{2m\hbar\omega}$  і диференціальний переріз  $d\sigma/d\Omega \sim (I/\hbar\omega)^{7/2}$ . Повний переріз розсіювання (при  $v/c \ll 1$ ) отримаємо інтегруванням за кутами:

$$\sigma = \frac{256}{3} \pi a^2 \frac{e^2}{\hbar c} \left( \frac{I}{\hbar\omega} \right)^5 \left( \frac{\hbar\omega}{I} - 1 \right)^{3/2}, \quad \hbar\omega \geq I,$$

$$\sigma = 0, \quad \hbar\omega < I.$$

Повний переріз фотоефекту  $\sigma$  дає змогу знайти коефіцієнт поглинання електромагнітного випромінювання. Але це лише один із механізмів поглинання. Під час проходження електромагнітного випромінювання через речовину його інтенсивність зменшується внаслідок процесів як поглинання, так і розсіювання. Існує так зване селективне поглинання, або поглинання в лінії, яке відбувається на певній частоті при переході між дискретними рівнями квантової системи (див. попередній параграф), і неперервне поглинання. Поглинання в неперервному спектрі зумовлене трьома процесами: фотоефектом, комптонівським розсіюванням на вільних електронах та утворенням електронно-позитронних пар. Коефіцієнт поглинання, що має розмірність оберненої довжини, складається із суми трьох відповідних доданків, кожен з яких дорівнює добутку ефективного перерізу процесу на кількість атомів в одиниці об'єму. Внесок у коефіцієнт поглинання



фотоелектричного ефекту для  $N$  атомів з урахуванням того, що  $K$ -оболонка містить два електрони, дорівнює

$$\kappa = \frac{N}{V} 2\sigma = \frac{512}{3} \pi a^2 \frac{e^2}{\hbar c} \frac{N}{V} \left( \frac{\hbar\omega}{I} - 1 \right)^{3/2} \left( \frac{I}{\hbar\omega} \right)^5, \quad \hbar\omega \geq I,$$

$$\kappa = 0, \quad \hbar\omega < I.$$

Залежність величини  $\kappa$  від частоти  $\omega$  зображена на рис. 57.

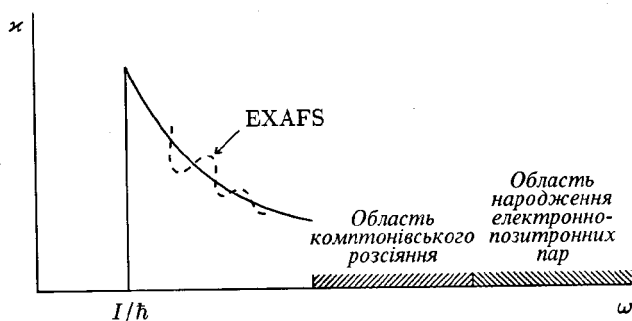


Рис. 57. Залежність коефіцієнта поглинання електромагнітного випромінювання від частоти.

Ми розглянули явище фотоефекту на окремому ізольованому атомі. Для системи атомів фотоелектрон у кінцевому стані знаходиться в полі не лише власного йона, а в взаємодії з усіма оточуючими його атомами чи йонами, і його хвильова функція, відповідно до принципу суперпозиції, є лінійною комбінацією плоских хвиль, “центрованих” на оточуючих частинках  $\sim \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{r})]$ , де  $\mathbf{R}_j$  — координата  $j$ -го атома оточення. Зрозуміло, що головну роль відіграє найближче оточення. Отже, диференціальний переріз розсіяння й коефіцієнт поглинання, які визначаються квадратом модуля матричного елемента, будуть залежати від взаємного розташування частинок, що оточують даний атом:  $\kappa \sim \sum \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l)]$ . Це спричинює осцилюючий характер залежності коефіцієнта поглинання від частоти  $\omega = kc$  (рис. 57),

що дає змогу визначати просторову структуру найближчого оточення атома, з якого вилітає фотоелектрон. На цьому ґрунтується вимірювання структури методом EXAFS-спектроскопії (extended X-ray absorption fine structure) за протяжною тонкою структурою спектрів рентгенівського поглинання. Цей метод разом з методами рентгенівської та нейтронної дифракції дає змогу розшифровувати складні структури не лише твердих тіл, а, зокрема, й органічних молекул. Крім того, EXAFS-метод дозволяє також прямо вимірювати потенціал електрон-йонної взаємодії в конденсованих тілах.

## ГЛАВА X

### РЕЛЯТИВІСТСЬКА КВАНТОВА МЕХАНІКА

#### § 59. Рівняння Кляйна-Гордона-Фока

Хвильове рівняння Шредингера, як уже ми зазначали, не описує релятивістських ефектів, коли швидкості частинок великі й сумірні зі швидкістю світла. Це видно із самого рівняння

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

де в найпростішому випадку для частинки з потенціальною енергією  $U = U(x, y, z)$  гамільтоніан

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z; t).$$

По-перше, координати  $x, y, z$  і час  $t$ , що є рівноправними в релятивістській теорії, у це рівняння входять у край несиметричним чином. По-друге, видно, що в цьому рівнянні не можуть бути враховані релятивістські ефекти, оскільки в нього просто не входить швидкість  $c$ . Отже, рівняння Шредингера не є інваріантним стосовно перетворень Лоренца, воно залишається незмінним при перетвореннях Галілея. Наше завдання полягає у тому, щоб встановити таке рівняння, яке б задовольняло вимоги теорії відносності та основні принципи квантової механіки.

При встановленні хвильового рівняння Шредингера ми попередньо звертались до рівнянь класичної фізики, які допомагають сформулювати саму проблему. Зробимо так само тепер. Нагадаємо, що рівняння Ньютона є інваріантними щодо перетворень Галілея, а рівняння електродинаміки Максвелла — щодо перетворень Лоренца. Якщо вважати, що правильними є рівняння Максвелла, як це зробили А. Айнштейн та А. Пуанкаре, то

рівняння Ньютона потребує змін. Центральним поняттям у релятивістській теорії є так званий інтервал, квадрат якого

$$ds^2 = g_{\mu\nu} dx^\mu dx^\nu,$$

$$\mu, \nu = 0, 1, 2, 3, \quad x^0 = ct, \quad x^1 = x, \quad x^2 = y, \quad x^3 = z,$$

де метричний тензор  $g_{\mu\nu}$  задає спосіб вимірювання довжин та кутів у 4-вимірному просторі. У загальній теорії відносності величини  $g_{\mu\nu}$  задають стан гравітаційного поля і залежать від розподілу мас у просторі. У спеціальній теорії відносності компоненти метричного тензора

$$g_{00} = 1, \quad g_{11} = g_{22} = g_{33} = -1, \quad g_{\mu\nu} = 0, \quad \mu \neq \nu$$

і квадрат інтервалу має такі ж геометричні властивості, як і хвильове рівняння електродинаміки Максвелла, зокрема він також є лоренц-інваріантним:

$$ds^2 = \text{inv.}$$

Виправлені А. Айнштайном та А. Пуанкаре, згідно з вимогою лоренц-інваріантності, рівняння Ньютона для частинки маси  $m$  мають такий вигляд:

$$\dot{\mathbf{p}} = \mathbf{f},$$

$$\dot{E} = \mathbf{f}\mathbf{v},$$

де імпульс частинки

$$\mathbf{p} = \frac{m\mathbf{v}}{\sqrt{1 - v^2/c^2}},$$

$\mathbf{v}$  — її швидкість; енергія

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}.$$

Перше з цих рівнянь, власне, і є рівнянням Ньютона для частинки, на яку діє зовнішня сила  $\mathbf{f}$ , а друге — це теорема про кінетичну енергію. Якщо енергію записати через імпульс, виключивши швидкість, то ми отримаємо класичну функцію Гамільтона

$$H = \sqrt{\mathbf{p}^2 c^2 + m^2 c^4}.$$

Здавалось би, далі все просто: стандартним чином, заміною імпульсу  $\mathbf{p}$  на оператор  $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ , знаходимо оператор Гамільтона

$$\hat{H} = \sqrt{\hat{\mathbf{p}}^2 c^2 + m^2 c^4},$$

а з ним і хвильове рівняння для релятивістського випадку

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \sqrt{\hat{\mathbf{p}}^2 c^2 + m^2 c^4} \psi.$$

Однак це рівняння нам не підходить — воно не інваріантне стосовно перетворень Лоренца, адже похідна за часом і похідні за координатами знову входять зовсім не рівноправно. Як бачимо, що хоча воно задовольняє всі принципи квантової механіки, але, внаслідок несиметричного входження часу  $t$  і координат  $(x, y, z)$ , не відповідає принципам релятивістської механіки.

Ми можемо створити цю симетрію, якщо будемо виходити з квадрата енергії

$$E^2 = \mathbf{p}^2 c^2 + m^2 c^4.$$

Запишемо рівняння на власні значення та власні функції для квадрата написаного вище оператора Гамільтона:

$$(\hat{\mathbf{p}}^2 c^2 + m^2 c^4) \psi = E^2 \psi.$$

Тепер діємо так, як би ми діяли в нерелятивістській теорії, щоб отримати нестационарне хвильове рівняння Шредингера зі стаціонарного: формальною заміною енергії  $E$  на похідну  $i\hbar\partial/\partial t$  утворюємо таке рівняння для хвильової функції  $\psi = \psi(x, y, z; t)$ :

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\right)^2 \psi = (\hat{\mathbf{p}}^2 c^2 + m^2 c^4) \psi,$$

або

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = -\hbar^2 c^2 \nabla^2 \psi + m^2 c^4 \psi,$$

$$\nabla^2 \psi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \psi.$$

Ми отримали рівняння, відоме як рівняння Кляйна-Гордона-Фока, назване за іменами вчених, які його винайшли і дослідили, хоча вперше це рівняння написав Е. Шредингер. Рівняння, як ба-

чимо, є релятивістськи інваріантним. Це стає ще очевиднішим, якщо ввести оператори 4-імпульсу

$$\hat{p}^\mu = i\hbar \frac{\partial}{\partial x_\mu} = \left( \frac{i\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t}, -i\hbar \nabla \right), \quad \hat{p}_\mu = g_{\mu\nu} \hat{p}^\nu$$

і його ліву частину записати як квадрат цього оператора:

$$\hat{p}_\mu \hat{p}^\mu \psi = m^2 c^2 \psi.$$

Однак це рівняння нам теж не підходить. Тепер уже тому, що воно не задовольняє перший постулат квантової механіки. Згідно з ним, стан квантовомеханічної системи повністю описується хвильовою функцією  $\psi$  і тому рівняння руху повинні містити лише першу похідну за часом від  $\psi$ , яка, крім того, за вимогою принципу суперпозиції входить у це рівняння лінійно. Рівняння Кляйна–Гордона–Фока не є правильним з погляду квантової механіки, бо в нього входить друга похідна за часом. Отже, ми опинились в ситуації, коли, здавалось би, неможливо поєднати квантову теорію з теорією відносності, тобто коли основні принципи релятивістської механіки і квантової механіки неможливо задовольнити в одному рівнянні руху.

Труднощі виникають не лише на шляху побудови релятивістського квантового рівняння для хвильової функції, а й з використанням та інтерпретацією його розв'язків. Виявляється, що необхідно переглянути деякі поняття нерелятивістської квантової теорії, зокрема поняття координати частинок. Спроба локалізації частинки в області з лінійними розмірами  $\Delta x \sim \hbar/mc = \Lambda$  ( $\Lambda$  — комптонівська довжина хвилі) з метою визначення її координат приводить, згідно з принципом Гайзенберга  $\Delta x \Delta p \sim \hbar$ , до невизначеності її імпульсу  $\Delta p \sim mc$ , і отже, частинці буде надаватись енергія  $\Delta E \sim mc^2$ . При таких енергіях, як показує досвід, можливим є перетворення частинок та народження нових. Прикладом цього можуть бути: процес знищення фотона в полі ядра з народженням електронно-позитронної пари; розпад вільного нейтрона на протон, електрон й антинейтрино; розпад мюона на електрон, нейтрино й антинейтрино; розпад  $\Lambda^0$ -частинки з утворенням протона та негативного піона і т.д. Виникає запитання, про координату якої частинки йде мова і, взагалі, що розуміти під координатою, якщо відстані, менші, ніж  $\Lambda$ , не вдається виміряти. На відміну від координати, поняття імпульсу є добре

означеним, оскільки для вільного руху частинок, коли координата повністю не визначена, імпульс точно відомий. Отже, у релятивістській теорії адекватним є імпульсне зображення.

Виходить, що квантова механіка однієї частинки має зміст лише за умови, що розглядаються процеси з енергіями  $E < mc^2$ . Тобто навіть точні рівняння ми повинні розглядати у квазірелятивістському наближенні, розкладаючи їх за степенями  $1/c$ . Причому в цих розкладах необхідно обмежуватись лише членами  $\sim 1/c^2$ . Це пов'язано з тим, що, як ми бачили, інтенсивність випромінювання та поглинання світла  $I \sim c^2 \omega^4 a^2 / c^3$ . Отже, якщо ми виходимо за рамки наближення  $1/c^2$ , то змушені враховувати процеси поглинання й випромінювання фотонів.

Отже, для енергій, більших, ніж  $mc^2$ , необхідно брати до уваги можливість народження та знищення частинок. Цим займається фізика високих енергій, або, як її ще називають, фізика елементарних частинок. У фундаменті фізики високих енергій є квантова теорія поля, яка за своєю суттю є теорією багатьох частинок. Центральною ідеєю квантової теорії поля є те, що і для опису частинок, і для опису взаємодії між ними вводяться квантовані поля. Подібно, як при квантуванні електромагнітного поля ми вводили оператори породження та знищення фотонів, такі ж оператори  $\hat{\psi}^+$  та  $\hat{\psi}$  вводимо і при квантуванні, наприклад, електронно-позитронного поля. Ці оператори залежать від просторово-часових змінних. Кулонівська взаємодія між електронами виникає внаслідок обміну фотонами. Ферміонні оператори відповідають частинкам (з погляду класичної фізики), а бозонні — полю. У так званих суперсиметричних теоріях роль ферміонів як частинок і роль бозонів як носіїв взаємодії вже не є так чітко визначена.

Процеси народження та знищення частинок, що є характерними для фізики субатомного рівня, ставлять багато інших питань. Зокрема, що таке елементарні частинки взагалі, адже вони не є стабільними? Навіть нейтрон у вільному стані живе лише близько 17 хвилин. Важко також уявити собі, що розуміти під поняттям просторово-часових координат, наприклад, на планківських масштабах  $l = \sqrt{\hbar G / c^3} \simeq 10^{-33}$  см,  $t = \sqrt{\hbar G / c^5} \simeq 10^{-44}$  сек, де, внаслідок квантових флюктуацій, "майбутнє" може передувати "минулому" (від чого можуть бути в захваті філософи та кінорежисери).

Повернемось тепер до рівняння Кляйна-Гордона-Фока й дослідимо його докладніше.

Будемо намагатись надати хвильовій функції зміст амплітуди ймовірності й напишемо рівняння неперервності. Випишемо систему двох рівнянь для  $\psi$  та  $\psi^*$ :

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = -\hbar^2 c^2 \nabla^2 \psi + m^2 c^4 \psi,$$

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial t^2} = -\hbar^2 c^2 \nabla^2 \psi^* + m^2 c^4 \psi^*.$$

Помножимо перше рівняння на  $\psi^*$ , друге — на  $\psi$  і візьмемо їхню різницю:

$$-\hbar^2 \left( \psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} - \psi \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial t^2} \right) = -\hbar^2 c^2 (\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*).$$

Далі запишемо це рівняння так:

$$-\hbar^2 \frac{\partial}{\partial t} \left( \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right) = -\hbar^2 c^2 \nabla (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*).$$

Уведемо потік густини ймовірності, як і в нерелятивістській теорії

$$\mathbf{j} = \frac{1}{2m} (\psi^* \hat{\mathbf{p}} \psi - \psi \hat{\mathbf{p}} \psi^*) = \frac{\hbar}{2mi} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*),$$

і наше рівняння набуває вигляду рівняння неперервності

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

для величини

$$\rho = \frac{i\hbar}{2mc^2} \left( \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right).$$

Зрозуміло, що  $\rho^* = \rho$  і нібито ця величина підходить для густини ймовірності. Але, крім хвильових функцій  $\psi$  та  $\psi^*$ , у  $\rho$  входять їхні похідні за часом  $\partial \psi / \partial t$ ,  $\partial \psi^* / \partial t$ , і при довільних у початковий момент часу значеннях  $\psi$  та  $\partial \psi / \partial t$  величина  $\rho$  може мати будь-який знак: додатний чи від'ємний, або дорівнювати нулеві. Тому не можна  $\rho$  інтерпретувати як густину ймовірності того, що частинка в момент часу  $t$  знаходиться в точці  $x, y, z$ .



Проілюструємо це на хвильових функціях стаціонарних станів  $\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \psi(\mathbf{r})$ , для яких

$$\rho = \frac{E}{mc^2} |\psi|^2.$$

Нагадаємо, що  $E = mc^2 + E'$ , де енергія  $E'$  відраховується від енергії спокою частинки  $mc^2$ , і тоді

$$\rho = \left(1 + \frac{E'}{mc^2}\right) |\psi|^2.$$

Якщо, наприклад, частинка здійснює фінітний рух у деякому силовому полі, то  $E'$  — це енергія зв'язку, і вона є від'ємною. Отже, у достатньо сильному полі величина  $\rho$  може стати від'ємною і просто так приписувати їй зміст густини ймовірності не можна: ми розплачуємось за недотримання основного постулату квантової механіки. Хоча можна вийти із становища, помноживши величину  $\rho$  на електричний заряд, і говорити про неї як про густину електричного заряду частинки, який може бути додатним, від'ємним і рівним нулеві. Рівняння неперервності набуває змісту закону збереження заряду. Однак у сильних полях, як уже зазначалось,  $\rho$  може змінювати знак, не кажучи вже про те, що залишається ще проблема опису нейтральних частинок. У нерелятивістській межі  $E' \ll mc^2$  величина  $\rho > 0$  і їй можна приписати зміст густини ймовірності. Тому рівняння Кляйна–Гордона–Фока в цьому випадку може описувати фізичні явища. У зв'язку з цим цікаво дослідити на його основі рух електрона в електромагнітному полі.

Вмикання поля з потенціалами  $\varphi$  та  $\mathbf{A}$  в класичній електродинаміці здійснюється замінами  $E \rightarrow E - e\varphi$ ,  $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - e\mathbf{A}/c$ . Відповідно у квантовій механіці робимо такі зсуви операторів:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\varphi, \quad \hat{\mathbf{p}} \rightarrow \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A},$$

і рівняння Кляйна–Гордона–Фока для електрона в полі набуває вигляду:

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\varphi\right)^2 \psi = c^2 \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A}\right)^2 \psi + m^2 c^4 \psi.$$

Якщо потенціали поля не залежать від часу, то можна перейти до стаціонарного рівняння підстановкою

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

У результаті маємо

$$(E - e\varphi)^2 \psi = c^2 \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \psi + m^2 c^4 \psi,$$

тут  $\psi = \psi(\mathbf{r})$ .

## § 60. Кеплерівська проблема в теорії Кляйна-Гордона-Фока

Нас цікавитиме задача про рух частинки в полі кулонівського потенціалу, тобто проблема Кеплера в релятивістській теорії. Конкретно розглянемо задачу про атом водню, тому нехай  $\mathbf{A} = 0$ ,  $\varphi = |e|/r$ . Енергію будемо відраховувати від енергії спокою  $E = mc^2 + E'$ , і тоді рівняння Кляйна-Гордона-Фока запишеться так:

$$(E' - e\varphi + mc^2)^2 \psi = c^2 \hat{\mathbf{p}}^2 \psi + m^2 c^4 \psi.$$

Зауважимо, що для нерелятивістського наближення маємо нерівність

$$\frac{E' - e\varphi}{mc^2} \ll 1.$$

Розкриємо квадрат,

$$\{(E' - e\varphi)^2 + 2mc^2(E' - e\varphi) + m^2 c^4\} \psi = c^2 \hat{\mathbf{p}}^2 \psi + m^2 c^4 \psi,$$

і остаточно знаходимо

$$\left\{ \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + e\varphi - \frac{(E' - e\varphi)^2}{2mc^2} \right\} \psi = E' \psi.$$

Це точне рівняння Кляйна-Гордона-Фока.

Виявляється, що для кулонівського потенціалу  $\varphi$  воно дозволяє знайти точний вираз для енергії  $E'$ . Ми на цьому зупинятись не будемо, оскільки, як говорилось вище, можемо претендувати

лише на поправки  $\sim 1/c^2$  до нерелятивістської задачі. Обчислимо ці поправки. Уже зі структури знайденого рівняння видно, що при  $c \rightarrow \infty$  з нього просто отримати рівняння Шредингера

$$\left\{ \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + e\varphi \right\} \psi = E' \psi.$$

Застосуємо теорію збурень. Нехай гамільтоніан нульової задачі

$$\hat{H}_0 \psi^{(0)} = E^{(0)} \psi^{(0)}$$

дорівнює

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + e\varphi,$$

а оператор збурення

$$\hat{V} = -\frac{(E' - e\varphi)^2}{2mc^2},$$

причому під енергією  $E'$  розуміємо її нульове наближення  $E' \rightarrow E^{(0)} = -me^4/2\hbar^2 n^2$ ,  $n = 1, 2, \dots$ . Наше рівняння має тепер вигляд:

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})\psi = E' \psi,$$

і оскільки матричні елементи теорії збурень обчислюються на хвильових функціях незбуреної задачі, то замість  $E^{(0)}$  у вираз для  $\hat{V}$  можна поставити  $\hat{H}_0$ . У результаті

$$\hat{V} = -\frac{(\hat{H}_0 - e\varphi)^2}{2mc^2} = -\frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m^3 c^2}.$$

Зміст цього оператора видно з розкладу енергії вільної релятивістської частинки в ряд за степенями  $1/c^2$ :

$$\begin{aligned} E &= \sqrt{\mathbf{p}^2 c^2 + m^2 c^4} = mc^2 \sqrt{1 + \mathbf{p}^2 / m^2 c^2} \\ &= mc^2 \left( 1 + \frac{\mathbf{p}^2}{2m^2 c^2} - \frac{1}{8} \frac{\mathbf{p}^4}{m^4 c^4} + \dots \right) \\ &= mc^2 + \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{\mathbf{p}^4}{8m^3 c^2} + \dots \end{aligned}$$

Перший член — це енергія спокою частинки, другий — звичайна кінетична енергія, а третій — це так звана поправка на залежність маси від швидкості. Саме їй і відповідає оператор  $\hat{V}$ .

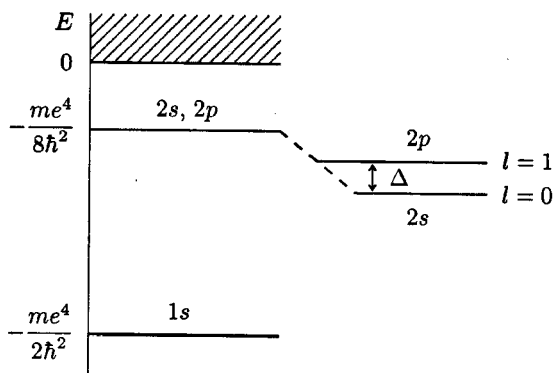


Рис. 58. Розщеплення енергетичних рівнів атома водню в теорії Кляйна-Гордона-Фока.

Розв'язавши задачу за теорією збурень, знаходимо енергію:

$$E' = E^{(0)} + E^{(1)} + \dots,$$

$$E^{(0)} = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2},$$

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

а першу поправку визначає діагональний матричний елемент оператора збурення, розрахований на хвильових функціях нерелятивістського атома водню:

$$E^{(1)} = \langle \hat{V} \rangle = \langle n, l, m | \hat{V} | n, l, m \rangle,$$

$$E^{(1)} = -\left\langle \frac{(E^{(0)} - e\varphi)^2}{2mc^2} \right\rangle$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{1}{2mc^2} \left\{ \left( E^{(0)} \right)^2 - 2E^{(0)} e \langle \varphi \rangle + e^2 \langle \varphi^2 \rangle \right\} \\
&= -\frac{1}{2mc^2} \left\{ \left( E^{(0)} \right)^2 + 2E^{(0)} e^2 \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle + e^4 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle \right\}.
\end{aligned}$$

Використаємо середні значення з нерелятивістської водневої задачі (див. Приклад 1 до §37):

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{1}{a_B n^2},$$

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{1}{a_B^2 n^3 (l + 1/2)}.$$

Після елементарних обчислень знайдемо

$$E^{(1)} = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2} \times \frac{\alpha^2}{n^2} \left( \frac{n}{l + 1/2} - \frac{3}{4} \right),$$

де  $\alpha = e^2/\hbar c \simeq 1/137$  — стала тонкої структури.

Отже, як бачимо, релятивістська поправка до енергії залежить від квантового числа  $l$  і, таким чином, випадкове виродження в проблемі Кеплера знімається. Повна енергія в цьому наближенні<sup>1</sup>

$$E'_{nl} = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2} \left\{ 1 + \frac{\alpha^2}{n^2} \left( \frac{n}{l + 1/2} - \frac{3}{4} \right) \right\}.$$

Систему рівнів енергії при заданому головному квантовому числі  $n$  називають тонкою структурою енергетичного спектра.

Підррахуємо розщеплення енергетичного рівня з  $n = 2$  для станів  $2s$  та  $2p$ :

$$\Delta = E'_{21} - E'_{20},$$

$$\Delta = \frac{me^4}{\hbar^2} \frac{\alpha^2}{12}.$$

<sup>1</sup>Цю формулу вперше отримав А. Зоммерфельд у межах "старої" квантової механіки.

Виявляється, однак, що експериментальне значення є значно меншим,  $\Delta_{\text{експ}} \simeq \Delta/3$ . Рівняння Кляйна-Гордона-Фока не може описати рух електрона в атомі водню. Воно описує безспінові частинки, такі, наприклад, як піони. Зокрема, задача, яку ми розглянули, виникає при дослідженні руху  $\pi$ -мезонів у полі атомних ядер ( $\pi$ -мезонний атом).

**Приклад. Квантування Бора-Зоммерфельда у релятивістській проблемі Кеплера.** Повна енергія релятивістського електрона в кулонівському полі ядра (без енергії спокою)

$$E = \sqrt{\mathbf{p}^2 c^2 + m^2 c^4} - mc^2 - \frac{e^2}{r}.$$

Звідси маємо

$$\frac{\mathbf{p}^2}{2m} = E + \frac{e^2}{r} + \frac{(E + e^2/r)^2}{2mc^2}.$$

Як і в нерелятивістському випадку (див. Приклад 3 до §27), записуємо квадрат імпульсу в полярних координатах:

$$\frac{p_r^2}{2m} + \frac{p_\varphi^2}{2mr^2} = E + \frac{e^2}{r} + \frac{(E + e^2/r)^2}{2mc^2},$$

де  $p_r$ ,  $p_\varphi$  — радіальний та азимутальний узагальнені імпульси, канонічно спряжені до змінних  $r$ ,  $\varphi$ .

Електрон має два ступені вільності, і отже, є дві умови квантування Бора-Зоммерфельда:

$$\oint p_\varphi d\varphi = 2\pi\hbar n_\varphi,$$

$$\oint p_r dr = 2\pi\hbar n_r,$$

де  $n_\varphi$ ,  $n_r$  — азимутальне та радіальне квантові числа. Оскільки момент імпульсу  $p_\varphi$  є інтегралом руху ( $p_\varphi = \text{const}$ ), то перша умова дає  $p_\varphi = \hbar n_\varphi$ ,  $n_\varphi = 1, 2, 3, \dots$ . Число  $n_\varphi \neq 0$  тому, що це відповідає “маятниковій” траєкторії, яка проходить через ядро, а за класичними уявленнями це неможливо.

Друга умова квантування має такий вигляд:

$$2 \int_{r_1}^{r_2} \sqrt{2m \left[ E - \frac{p_\varphi^2}{2mr^2} + \frac{e^2}{r} + \frac{(E + e^2/r)^2}{2mc^2} \right]} dr = 2\pi \hbar n_r,$$

де  $r_1, r_2$  — точки повороту, які знаходимо з умови рівності нулевій підкореневого виразу. Розкриємо квадрат і перепишемо цей вираз так:

$$2 \int_{r_1}^{r_2} \sqrt{2m \left( E^* - \frac{p_\varphi^{*2}}{2mr^2} + \frac{e^{*2}}{r} \right)} dr = 2\pi \hbar n_r,$$

де ми ввели позначення

$$E^* = E \left( 1 + \frac{E}{2mc^2} \right),$$

$$p_\varphi^{*2} = p_\varphi^2 - \frac{e^4}{c^2},$$

$$e^{*2} = e^2 \left( 1 + \frac{E}{mc^2} \right).$$

В цих позначеннях наша умова квантування формально збігається з рівнянням для нерелятивістського випадку з прикладу 3 до §27. Тому використаємо знайдений там результат інтегрування:

$$E^* = - \frac{me^{*4}}{2(p_\varphi^* + \hbar n_r)^2},$$

або

$$E \left( 1 + \frac{E}{2mc^2} \right) = - \frac{me^4}{2\hbar^2 \left( \sqrt{n_\varphi^2 - \alpha^2} + n_r \right)^2} \left( 1 + \frac{E}{mc^2} \right)^2,$$

де  $\alpha = e^2/\hbar c$  — постійна тонкої структури (назву ввів А. Зоммерфельд). Ми отримали для енергії  $E$  квадратне рівняння, з якого

$$E = mc^2 \left\{ \left[ 1 + \frac{\alpha^2}{\left( \sqrt{n_\varphi^2 - \alpha^2} + n_r \right)^2} \right]^{-1/2} - 1 \right\}.$$

Перед коренем ми зафіксували знак плюс з тих міркувань, щоб у нерелятивістському випадку при  $\alpha \rightarrow 0$  ( $c \rightarrow \infty$ ) отримати формулу Бора. Цей вираз знайшов у 1916 році А. Зоммерфельд.

Якщо розкласти енергію  $E$  в ряд за степенями  $\alpha^2$  і зберегти лише члени, пропорційні до  $1/c^2$ , то отримаємо:

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + \dots,$$

$$E^{(0)} = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2},$$

$$E^{(1)} = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2} \times \frac{\alpha^2}{n^2} \left( \frac{n}{n_\varphi} - \frac{3}{4} \right),$$

$n = n_r + n_\varphi = 1, 2, 3, \dots$  — головне квантове число. Азимутальне квантове число пов'язане з орбітальним числом  $l$ :  $n_\varphi = l + 1$ ,  $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ .

Цікаво, що при  $n = 2$  для  $n_\varphi = 1$  ( $l = 0$ ) та  $n_\varphi = 2$  ( $l = 1$ ) різниця енергій

$$\Delta = \frac{me^4}{32\hbar^2} \alpha^2$$

збігається з експериментально виміряною величиною на відміну від результату, який дає теорія Кляйна-Гордона-Фока. У зв'язку з цим потрібно зробити такі зауваження. У правих частинах умов квантування опущені сталі величини:  $0 \leq \nu_\varphi < 1$ ,  $0 \leq \nu_r < 1$ . При виведенні правил квантування Бора-Зоммерфельда для одновимірного випадку ми бачили, що ці величини дорівнюють  $1/2$ . Якщо прийняти це до уваги, то  $n_\varphi$  потрібно замінити на  $n_\varphi = l + 1/2$ . Звідси маємо, що у квазікласичному випадку квадрат моменту кількості руху дорівнює  $\hbar^2(l + 1/2)^2$  замість точного значення  $\hbar^2 l(l + 1)$ . Якщо і  $n_r$  замінити на  $n_r + 1/2$ , то голов-



не квантове число  $n = l + n_r + 1$  (як і повинно бути), а формула Зоммерфельда збігається з результатом теорії Кляйна–Гордона–Фока. Отже ці “неточності” і приводять до “точної” формули Зоммерфельда.

## § 61. Рівняння Дірака

Для того, щоб хвильове рівняння задовольняло основні принципи квантової механіки й теорії відносності, необхідно явно добути корінь квадратний у формулі для гамільтоніана  $H = \sqrt{\mathbf{p}^2 c^2 + m^2 c^4}$  так, щоб отримати для нього вираз лінійний за імпульсом  $\mathbf{p}$ . Тоді часові й просторові координати будуть входити в рівняння симетричним чином. Це вдалось зробити П. А. М. Діракові в 1928 році. Він запропонував такий спосіб добування квадратного кореня:

$$H = (\boldsymbol{\alpha} \mathbf{p})c + mc^2 \beta.$$

Невідомі величини  $\beta$  і вектор  $\boldsymbol{\alpha}$  повинні знаходитись з умови рівності квадрата релятивістського гамільтоніана квадратові правої частини цього виразу. Крім того, оскільки ми розглядаємо вільну частинку, то  $\boldsymbol{\alpha}$  та  $\beta$ , унаслідок однорідності простору й часу, не мають залежати від координати  $\mathbf{r}$  і часу  $t$ . Така залежність вказувала б на наявність силового поля. Отже, ми маємо таку умову для визначення цих невідомих величин:

$$\mathbf{p}^2 c^2 + m^2 c^4 = ((\boldsymbol{\alpha} \mathbf{p})c + \beta mc^2)^2,$$

або

$$\mathbf{p}^2 c^2 + m^2 c^4 = (\boldsymbol{\alpha} \mathbf{p})^2 c^2 + \beta^2 m^2 c^4 + (\boldsymbol{\alpha} \beta + \beta \boldsymbol{\alpha}) p m c^3.$$

Оскільки імпульс  $\mathbf{p}$  є незалежною змінною, то отримуємо такі рівняння:

$$\mathbf{p}^2 = (\boldsymbol{\alpha} \mathbf{p})^2,$$

$$\beta^2 = 1,$$

$$\boldsymbol{\alpha} \beta + \beta \boldsymbol{\alpha} = 0.$$

Якщо можна підібрати  $\boldsymbol{\alpha}$  та  $\beta$  такими, щоб задовольнити ці умови, то можна об'єднати принципи і квантової, і релятивістської

механіки. Із цих рівнянь випливає, що компоненти вектора  $\alpha$  і величини  $\beta$  не є звичайними числами, оскільки не переставляються між собою, а операторами чи матрицями. Надалі ми будемо відзначати це символами оператора. Отже, якщо явно розписати і першу умову через компоненти  $\hat{\alpha}_x, \hat{\alpha}_y, \hat{\alpha}_z$  вектора  $\hat{\alpha}$ ,

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = (\hat{\alpha}_x p_x + \hat{\alpha}_y p_y + \hat{\alpha}_z p_z)^2,$$

або

$$\begin{aligned} p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 &= \hat{\alpha}_x^2 p_x^2 + \hat{\alpha}_y^2 p_y^2 + \hat{\alpha}_z^2 p_z^2 + p_x p_y (\hat{\alpha}_x \hat{\alpha}_y + \hat{\alpha}_y \hat{\alpha}_x) \\ &+ p_x p_z (\hat{\alpha}_x \hat{\alpha}_z + \hat{\alpha}_z \hat{\alpha}_x) + p_y p_z (\hat{\alpha}_y \hat{\alpha}_z + \hat{\alpha}_z \hat{\alpha}_y), \end{aligned}$$

то знаходимо десять співвідношень, які повинні задовольнятись невідомими матрицями  $\hat{\alpha}_x, \hat{\alpha}_y, \hat{\alpha}_z$  та  $\hat{\beta}$ :

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{\beta}^2 = 1, \\ \hat{\alpha}_x^2 = 1, \\ \hat{\alpha}_y^2 = 1, \\ \hat{\alpha}_z^2 = 1, \\ \hat{\alpha}_x \hat{\beta} + \hat{\beta} \hat{\alpha}_x = 0, \\ \hat{\alpha}_y \hat{\beta} + \hat{\beta} \hat{\alpha}_y = 0, \\ \hat{\alpha}_z \hat{\beta} + \hat{\beta} \hat{\alpha}_z = 0, \\ \hat{\alpha}_x \hat{\alpha}_y + \hat{\alpha}_y \hat{\alpha}_x = 0, \\ \hat{\alpha}_x \hat{\alpha}_z + \hat{\alpha}_z \hat{\alpha}_x = 0, \\ \hat{\alpha}_y \hat{\alpha}_z + \hat{\alpha}_z \hat{\alpha}_y = 0. \end{array} \right.$$

Якщо ввести скорочені позначення для цих матриць, які називають матрицями Дірака,

$$\hat{\alpha}_1 = \hat{\alpha}_x, \quad \hat{\alpha}_2 = \hat{\alpha}_y, \quad \hat{\alpha}_3 = \hat{\alpha}_z, \quad \hat{\alpha}_4 = \hat{\beta},$$

то всі десять співвідношень компактно зображуються одним виразом<sup>2</sup>

$$\hat{\alpha}_i \hat{\alpha}_j + \hat{\alpha}_j \hat{\alpha}_i = 2\delta_{ij}, \quad i, j = 1, 2, 3, 4.$$

Тепер ми можемо записати гамільтоніан лінійний за операторами компонент імпульсу  $\hat{\mathbf{p}}$ :

$$\hat{H}_D = (\hat{\alpha}\hat{\mathbf{p}})c + \hat{\beta}mc^2.$$

Цей оператор енергії називають гамільтоніаном Дірака. Очевидно, він повинен бути ермітовим  $\hat{H}_D^+ = \hat{H}_D$ . Звідси випливає, що матриці Дірака є ермітовими:

$$\hat{\alpha}^+ = \hat{\alpha}, \quad \hat{\beta}^+ = \hat{\beta}.$$

Випишемо, нарешті, знамените хвильове рівняння Дірака:

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

Воно має вигляд хвильового рівняння Шрединґера і задовольняє основний постулат квантової механіки. Воно також є лоренц-інваріантним, у чому легко переконатись. Помножимо все рівняння на матрицю  $\hat{\beta}$  і отримаємо

$$\hat{\beta} i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = [\hat{\beta}(\hat{\alpha}\hat{\mathbf{p}})c + mc^2 \hat{\beta}^2] \psi$$

або

$$\left\{ \frac{\hat{\beta} i\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} - \hat{\beta}(\hat{\alpha}\hat{\mathbf{p}}) \right\} \psi = mc\psi.$$

Уведемо 4-матрицю  $\hat{\gamma}^\mu$  ( $\mu = 0, 1, 2, 3$ ) з компонентами

$$\hat{\gamma}^0 = \hat{\beta}, \quad \hat{\gamma} = \hat{\beta}\hat{\alpha},$$

що задовольняють ті самі переставні співвідношення, що й матриці  $\hat{\beta}$ ,  $\hat{\alpha}$ , і оператор 4-імпульсу

$$\hat{p}^\mu = i\hbar \frac{\partial}{\partial x_\mu}.$$

<sup>2</sup>Ці матриці інколи називають гіперкомплексними одиницями або числами Кліффорда. Їх увів для загального випадку  $i, j = 1, \dots, n$  ще у 1878 році англійський математик Уільям Кінгдон Кліффорд (1845–1879).

У цих позначеннях рівняння Дірака запишемо так:

$$\gamma^\mu p_\mu \psi = mc\psi.$$

Його операторна частина, як скалярний добуток 4-векторів

$$\hat{\gamma}^\mu \hat{p}_\mu = \hat{\gamma}^0 \hat{p}_0 - \hat{\gamma} \hat{\mathbf{p}},$$

очевидно є інваріантом щодо перетворень Лоренца, а отже, і все рівняння є релятивістськи інваріантним.

Без зусиль узагальнюємо рівняння Дірака на випадок руху зарядженої частинки в зовнішньому електромагнітному полі. А саме, замінимо  $\hat{\mathbf{p}}$  на  $\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A}/c$  та  $i\hbar\partial/\partial t$  на  $i\hbar\partial/\partial t - e\varphi$ , де  $e$  — заряд частинки,  $\mathbf{A}$ ,  $\varphi$  — векторний та скалярний потенціали поля, і отримаємо рівняння Дірака з гамільтоніаном

$$\hat{H}_D = \left( \hat{\alpha}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) c + e\varphi \hat{I} + mc^2 \hat{\beta},$$

де скалярний добуток

$$\left( \hat{\alpha}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) = \hat{\alpha}_x \left( \hat{p}_x - \frac{e}{c}A_x \right) + \hat{\alpha}_y \left( \hat{p}_y - \frac{e}{c}A_y \right) + \hat{\alpha}_z \left( \hat{p}_z - \frac{e}{c}A_z \right).$$

Надалі ми не будемо виписувати явно одиничну матрицю  $\hat{I}$ , вважаючи її присутньою при величинах, які не є матрицями (як наприклад,  $e\varphi$ ).

Перехід до стаціонарного рівняння здійснюємо, як і в нерелятивістській теорії:

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

Тоді отримуємо рівняння на власні функції та власні значення для гамільтоніана Дірака:

$$\hat{H}_D \psi = E\psi.$$

## § 62. Матриці Дірака

Перейдемо тепер до встановлення явного вигляду матриць Дірака. Нехай у комутаційних співвідношеннях для них  $i \neq j$ :

$$\hat{\alpha}_i \hat{\alpha}_j + \hat{\alpha}_j \hat{\alpha}_i = 0.$$

Помножимо цю рівність на  $\hat{\alpha}_i$ :

$$\hat{\alpha}_i^2 \hat{\alpha}_j + \hat{\alpha}_i \hat{\alpha}_j \hat{\alpha}_i = 0,$$

і з урахуванням того, що  $\hat{\alpha}_i^2 = 1$ , обчислимо шпур цього виразу, тобто суму діагональних матричних елементів:

$$\text{Sp}(\hat{\alpha}_j + \hat{\alpha}_i \hat{\alpha}_j \hat{\alpha}_i) = 0.$$

Під знаком шпуру можна робити циклічну перестановку матриць,

$$\text{Sp} \hat{\alpha}_j + \text{Sp} \hat{\alpha}_i^2 \hat{\alpha}_j = 0,$$

звідки маємо

$$2\text{Sp} \hat{\alpha}_j = 0,$$

оскільки  $\hat{\alpha}_i^2 = 1$ . Отже, шпур, або слід, будь-якої з матриць  $\hat{\alpha}_j$  дорівнює нулеві:

$$\text{Sp} \hat{\alpha}_j = 0.$$

Виберемо тепер з усіх можливих зображень таке, у якому матриця  $\hat{\beta}$  є діагональною:

$$\hat{\beta} = \begin{pmatrix} \beta_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \beta_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \ddots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \beta_n \end{pmatrix},$$

числа  $\beta_k$  є дійсними, оскільки матриця  $\hat{\beta}$  є ермітовою. Тому що  $\hat{\beta}^2 = 1$ , маємо

$$\beta_1^2 = 1, \quad \beta_2^2 = 1, \quad \dots, \quad \beta_n^2 = 1,$$

це означає, що

$$\beta_1 = \pm 1, \quad \beta_2 = \pm 1, \quad \dots, \quad \beta_n = \pm 1.$$

Отже, по діагоналі в матриці  $\hat{\beta}$  стоять одиниці зі знаком “плюс” або “мінус”. Причому оскільки  $\text{Sp } \hat{\beta} = 0$ , то кількості “плюс одиничок” і “мінус одиничок” збігаються. Якщо так, то ранг матриці є парним. Знову фіксуємо конкретне зображення матриць, у якому по діагоналі в  $\hat{\beta}$  стоять спочатку всі “плюс одиниці”, а потім “мінус одиниці”:

$$\hat{\beta} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \ddots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & -1 & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

У скороченому записі

$$\hat{\beta} = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix},$$

де через  $I$  позначена одинична матриця.

Перейдемо до комутаційного співвідношення, у якому є матриця  $\hat{\beta}$ :

$$\hat{\alpha}_i \hat{\beta} + \hat{\beta} \hat{\alpha}_i = 0, \quad i = 1, 2, 3.$$

Зобразимо матрицю  $\hat{\alpha}_i$  у вигляді

$$\hat{\alpha}_i = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix},$$

причому величини  $a, b, c, d$  є, узагалі кажучи, матрицями і нехай однакового рангу. Випишемо тепер явно комутаційні співвідношення:

$$\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} = 0,$$

або, перемножуючи, маємо

$$\begin{pmatrix} a & -b \\ c & -d \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} a & b \\ -c & -d \end{pmatrix} = 0,$$

звідки

$$\begin{pmatrix} 2a & 0 \\ 0 & -2d \end{pmatrix} = 0.$$

Отже, ми отримали, що  $a = 0$ ,  $d = 0$ . Таким чином, матриці  $\hat{\alpha}_i$  мають такий вигляд:

$$\hat{\alpha}_i = \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma}_i \\ \hat{\sigma}_i^+ & 0 \end{pmatrix},$$

ми прийняли  $b = \hat{\sigma}_i$ ,  $c = b^+ = \hat{\sigma}_i^+$ , бо  $\hat{\alpha}_i^2 = 1$  маємо  $\hat{\sigma}_i^2 = 1$ . Решта переставних співвідношень для  $\hat{\alpha}_i$  дають для  $\hat{\sigma}_1 = \hat{\sigma}_x$ ,  $\hat{\sigma}_2 = \hat{\sigma}_y$ ,  $\hat{\sigma}_3 = \hat{\sigma}_z$ :

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{\sigma}_x^2 = 1, \\ \hat{\sigma}_y^2 = 1, \\ \hat{\sigma}_z^2 = 1, \\ \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y + \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_x = 0, \\ \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_z + \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_x = 0, \\ \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z + \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_y = 0. \end{array} \right.$$

Міркування, аналогічні до попередніх, приводять до таких рівнянь:

$$\text{Sp} \hat{\sigma}_z = 0, \quad \text{Sp} \hat{\sigma}_x = 0, \quad \text{Sp} \hat{\sigma}_y = 0.$$

Знову виберемо одну з матриць діагональною. Наприклад, це зображення, у якому діагональною є матриця  $\hat{\sigma}_z$ . Оскільки вона

ермітова і квадрат її дорівнює одиниці, то так само, як і для матриці  $\hat{\beta}$ , знайдемо, що

$$\hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}.$$

Аналогічно до попереднього з комутаційних співвідношень матриці  $\hat{\sigma}_z$  з матрицями  $\hat{\sigma}_x$  та  $\hat{\sigma}_y$  знаходимо, що вони мають таку ж структуру, як і  $\hat{\alpha}_i$ :

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & f \\ f^+ & 0 \end{pmatrix},$$

$$\hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & g \\ g^+ & 0 \end{pmatrix}.$$

Тепер з умови  $\hat{\sigma}_x^2 = 1$  знаходимо

$$\begin{pmatrix} 0 & f \\ f^+ & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & f \\ f^+ & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} ff^+ & 0 \\ 0 & f^+f \end{pmatrix} = 1,$$

що дає  $ff^+ = 1$ ,  $f^+f = 1$ . Очевидно, це буде справджуватись і для  $\hat{\sigma}_y$ :  $gg^+ = 1$ ,  $g^+g = 1$ . Далі з умови

$$\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y + \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x = 0$$

знаходимо

$$\begin{pmatrix} 0 & f \\ f^+ & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & g \\ g^+ & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & g \\ g^+ & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & f \\ f^+ & 0 \end{pmatrix} = 0,$$

тобто

$$\begin{pmatrix} fg^+ & 0 \\ 0 & f^+g \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} gf^+ & 0 \\ 0 & g^+f \end{pmatrix} = 0$$

і отже,

$$fg^+ + gf^+ = 0,$$



$$f^+g + g^+f = 0.$$

Ці рівняння задовольняємо комплексними числами. Наприклад, якщо  $f = 1$ , то  $g^+ + g = 0$ , і з умови  $g^+g = 1$  знаходимо  $g = \pm i$ . Виберемо нижній знак і приймемо  $g = -i$ . Тепер

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Ці матриці називають матрицями Паулі. Вони є ермітовими:

$$\hat{\sigma}_x^+ = \hat{\sigma}_x, \quad \hat{\sigma}_y^+ = \hat{\sigma}_y, \quad \hat{\sigma}_z^+ = \hat{\sigma}_z.$$

Отже, підставляючи ці вирази в матриці  $\hat{\alpha}_i$ , остаточно знаходимо

$$\hat{\alpha}_x = \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma}_x \\ \hat{\sigma}_x & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\alpha}_y = \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma}_y \\ \hat{\sigma}_y & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\alpha}_z = \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma}_z \\ \hat{\sigma}_z & 0 \end{pmatrix},$$

або в розгорнутому вигляді

$$\hat{\alpha}_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\alpha}_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\hat{\alpha}_z = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\beta} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Ми часто будемо користуватись також скороченими позначеннями

$$\hat{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma} \\ \hat{\sigma} & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma} = i\hat{\sigma}_x + j\hat{\sigma}_y + k\hat{\sigma}_z.$$

Зрозуміло, що матриці Дірака визначаються неоднозначно. Ми знайшли їх у деякому конкретному зображенні, у якому матриці  $\hat{\beta}$  та  $\hat{\sigma}_z$  є діагональними. За допомогою довільного унітарного перетворення можна знайти інший явний вигляд цих матриць. Це, однак, не вплине на фізичні результати. Чи можуть бути матриці  $\hat{\alpha}_i$  не чотирирядковими, а вищого рангу? Ми бачили, що ранг цих матриць є парним і дорівнює  $2n$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Якщо  $n = 1$ , то умов на  $\hat{\alpha}_i$  виявляється забагато. Якщо  $n = 3$ , то цих умов є замало. Отже, тоді довелося би деякі елементи вибирати якимось довільним чином. У кожному разі, при  $n > 2$  ми не отримали б нових результатів.

Оскільки матриці Дірака є чотирирядковими, то і хвильова функція  $\psi$  має складнішу, ніж в теорії Шредингера, структуру і зображається як чотирирядкова матриця-стовпець:

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix}.$$

Отже, виходить, що поєднання в рівнянні Дірака фундаментальних принципів квантової механіки й теорії відносності породжує додаткові, як побачимо згодом, далеко не тривіальні ступені вільності.

**Приклад. Добування кореня квадратного з 4.** Будь-яке число можна розкласти на прості множники, якщо розширити поняття останніх. Наприклад, число 4 можна зобразити як

$$4 = 2 \times 2,$$

$$4 = (-2) \times (-2),$$

але можна його записати і через “золотий переріз” греків

$$4 = (\sqrt{5} + 1) \times (\sqrt{5} - 1)$$

або як добуток комплексно спряжених чисел:

$$4 = (\sqrt{3} + i) \times (\sqrt{3} - i).$$

Можна працювати зі складнішими об'єктами і зобразити число 4 як квадрат дворядкової матриці

$$4 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$$

або іншим способом

$$4 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 2 \\ 2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 2 \\ 2 & 0 \end{pmatrix}.$$

Тобто ми можемо говорити про матрицю

$$\begin{pmatrix} 0 & 2 \\ 2 & 0 \end{pmatrix}$$

як про корінь квадратний з 4. Таких матриць, квадрат яких дає 4, можна набрати, як ермітових, так і не ермітових, цілий ряд:

$$\begin{pmatrix} 0 & -2i \\ 2i & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3}-i \\ \sqrt{3}+i & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{5}-1 \\ \sqrt{5}+1 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 2e^{-i\pi/4} \\ 2e^{i\pi/4} & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2}(1-i) \\ \sqrt{2}(1+i) & 0 \end{pmatrix}, \dots$$

Кожна з них дає конкретну реалізацію кореня квадратного з 4. Для інших чисел читач сам легко знайде подібні зображення кореня квадратного.

Дірак, нестандартно добувши корінь квадратний, знайшов одне з конкретних зображень для гамільтоніана, яке реалізується в нашому Всесвіті, зокрема для електронів. Можливо, є й інші нетривіальні зображення цього кореня, які дадуть опис інших явищ у спостережуваному нами Всесвіті або в інших Світах.

### § 63. Рівняння неперервності

Перейдемо тепер до встановлення рівняння неперервності з рівняння Дірака. З цією метою явно випишемо рівняння Дірака для вільної частинки, а також спряжене до нього рівняння:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -i\hbar c(\hat{\alpha} \nabla) \psi + mc^2 \hat{\beta} \psi, \quad (1)$$

$$-i\hbar \frac{\partial \psi^+}{\partial t} = i\hbar c(\nabla \psi^+ \hat{\alpha}) + mc^2 \psi^+ \hat{\beta}, \quad (2)$$

де матриця-рядок

$$\psi^+ = (\psi_1^* \psi_2^* \psi_3^* \psi_4^*).$$

Пригадаємо також, що при спряженні добутку матриць отримуємо добуток спряжених матриць у зворотному порядку. Помножимо перше рівняння на  $\psi^+$  зліва, а друге — на  $\psi$  справа і візьмемо їхню різницю:

$$i\hbar \psi^+ \frac{\partial \psi}{\partial t} + i\hbar \frac{\partial \psi^+}{\partial t} \psi = -i\hbar c \psi^+ (\hat{\alpha} \nabla \psi) - i\hbar c (\nabla \psi^+ \hat{\alpha}) \psi,$$

або

$$\frac{\partial}{\partial t}(\psi^+ \psi) = -c \nabla(\psi^+ \hat{\alpha} \psi).$$

Видно, що це рівняння неперервності

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \mathbf{j} = 0,$$

причому густина ймовірності  $\rho = \psi^+ \psi$ , а густина потоку ймовірності

$$\mathbf{j} = c \psi^+ \hat{\alpha} \psi.$$

Суттєво, що густина ймовірності  $\rho$  в теорії Дірака є додатно визначеною величиною. Дійсно,

$$\rho = (\psi_1^* \psi_2^* \psi_3^* \psi_4^*) \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + |\psi_3|^2 + |\psi_4|^2 \geq 0.$$

Отже, ми позбавлені труднощів з інтерпретацією цієї величини, як це було в теорії Кляйна–Гордона–Фока. Одним вдалим способом обчислення квадратного кореня Дірак вирішив усі проблеми.

## § 64. Момент кількості руху в теорії Дірака

У нерелятивістській теорії орбітальний момент кількості руху  $\hat{\mathbf{L}} = [\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}]$  є інтегралом руху для вільної частинки з гамільтоніаном  $\hat{H} = \hat{\mathbf{p}}^2/2m$ :

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

Виявляється, однак, що для вільної частинки в теорії Дірака проєкції орбітального моменту імпульсу вже не є інтегралами руху. Щоб переконатись у цьому, достатньо обчислити комутатор будь-якої з проєкцій оператора  $\hat{\mathbf{L}}$  з гамільтоніаном Дірака  $\hat{H}_D$ . Виберемо, наприклад, проєкцію  $\hat{L}_x$ . Комутатор

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{H}_D] &= [\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, (\hat{\alpha}\hat{\mathbf{p}})c + mc^2\beta] \\ &= [\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, (\hat{\alpha}_x\hat{p}_x + \hat{\alpha}_y\hat{p}_y + \hat{\alpha}_z\hat{p}_z)c] \\ &= [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{\alpha}_y\hat{p}_y]c - [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{\alpha}_z\hat{p}_z]c = i\hbar c(\hat{\alpha}_y\hat{p}_z - \hat{\alpha}_z\hat{p}_y) \\ &= i\hbar c[\hat{\alpha}\hat{\mathbf{p}}]_x. \end{aligned}$$

Аналогічно обчисливши комутатор з іншими компонентами, у загальному випадку можемо записати:

$$[\hat{\mathbf{L}}, \hat{H}_D] = i\hbar c[\hat{\alpha}\hat{\mathbf{p}}].$$

Щоб не було непорозумінь: зліва в рівнянні маємо комутатор, а справа — векторний добуток. Крім того, пам'ятаємо, що для створення потрібної розмірності поряд з оператором  $\hat{\mathbf{L}}$  є одинична матриця. Ми отримали, що

$$[\mathbf{L}, \hat{H}_D] \neq 0$$

і, таким чином, оператор  $\hat{\mathbf{L}}$  не є інтегралом руху.

Неважко виправити ситуацію і знайти оператор, який у сумі з оператором  $\hat{L}$  утворює інтеграл руху. Для цього необхідно виконати декілька вправ на обчислення комутаторів різних операторів з гамільтоніаном Дірака. Зокрема,

$$\begin{aligned} [\hat{\sigma}_x, \hat{H}_D] &= [\hat{\sigma}_x, (\hat{\alpha}\hat{p})c + mc^2\hat{\beta}] \\ &= [\hat{\sigma}_x, (\hat{\alpha}_x\hat{p}_x + \hat{\alpha}_y\hat{p}_y + \hat{\alpha}_z\hat{p}_z)c + mc^2\hat{\beta}]. \end{aligned}$$

Тепер

$$\begin{aligned} [\hat{\sigma}_x, \beta] &= \begin{pmatrix} \hat{\sigma}_x & 0 \\ 0 & \hat{\sigma}_x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{\sigma}_x & 0 \\ 0 & \hat{\sigma}_x \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \hat{\sigma}_x & 0 \\ 0 & -\hat{\sigma}_x \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \hat{\sigma}_x & 0 \\ 0 & -\hat{\sigma}_x \end{pmatrix} = 0. \end{aligned}$$

Тому

$$[\hat{\sigma}_x, \hat{H}_D] = c\hat{p}_y[\hat{\sigma}_x, \hat{\alpha}_y] + c\hat{p}_z[\hat{\sigma}_x, \hat{\alpha}_z].$$

Обчислимо тепер комутатори в правій частині цього рівняння:

$$\begin{aligned} [\hat{\sigma}_x, \hat{\alpha}_y] &= \begin{pmatrix} \hat{\sigma}_x & 0 \\ 0 & \hat{\sigma}_x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma}_y \\ \hat{\sigma}_y & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma}_y \\ \hat{\sigma}_y & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{\sigma}_x & 0 \\ 0 & \hat{\sigma}_x \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y \\ \hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x \\ \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x & 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 0 & [\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y] \\ [\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y] & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Пригадаємо, що

$$[\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y] = 2i\hat{\sigma}_z,$$

і тому

$$[\hat{\sigma}_x, \hat{\alpha}_y] = 2i\hat{\alpha}_z.$$

Аналогічно для другого комутатора отримаємо

$$[\hat{\sigma}_x, \hat{\alpha}_z] = -2i\hat{\alpha}_y.$$

Отже,

$$[\hat{\sigma}_x, \hat{H}_D] = c\hat{p}_y 2i\hat{\alpha}_z - c\hat{p}_z 2i\hat{\alpha}_y = -2ic[\hat{\alpha}\hat{\mathbf{p}}]_x.$$

Тепер, збираючи разом комутатори для інших компонент, одержимо, що

$$[\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \hat{H}_D] = -2ic[\hat{\boldsymbol{\alpha}}\hat{\mathbf{p}}].$$

Неважко зауважити, що якщо цей вираз помножити на  $\hbar/2$  і додати до комутатора орбітального моменту  $\hat{\mathbf{L}}$  з  $\hat{H}_D$ , то матимемо нуль:

$$[\hat{\mathbf{L}}, \hat{H}_D] + \frac{\hbar}{2}[\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \hat{H}_D] = 0$$

або

$$\left[ \hat{\mathbf{L}} + \frac{\hbar}{2}\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \hat{H}_D \right] = 0.$$

Виходить, що оператор

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \frac{\hbar}{2}\hat{\boldsymbol{\sigma}}$$

комутує з гамільтоніаном Дірака, а отже, він є інтегралом руху.

Якщо орбітальний момент кількості руху  $\hat{\mathbf{L}} = 0$ , тобто ми розглядаємо частинку в системі координат, у якій вона як ціле не рухається, то величина

$$\hat{\mathbf{J}} = \frac{\hbar}{2}\hat{\boldsymbol{\sigma}}.$$

Таким чином, це є не що інше, як власний механічний момент частинки, або, як кажуть, спин частинки. Його позначають також через  $\hat{\mathbf{s}}$ :

$$\hat{\mathbf{s}} = \frac{\hbar}{2}\hat{\boldsymbol{\sigma}}.$$

Компоненти цього оператора підкоряються звичайним комутативним співвідношенням для моменту імпульсу, і діють вони

на внутрішні ступені вільності частинки. Докладно ми дослідили властивості цього оператора та його власних функцій у §32, тому не будемо тут повторювати цих формул, а лише нагадаємо, що квадрат оператора спіну

$$\hat{s}^2 = \frac{\hbar^2}{4} \hat{\sigma}^2 = \frac{\hbar^2}{4} (\hat{\sigma}_x^2 + \hat{\sigma}_y^2 + \hat{\sigma}_z^2) = \hbar^2 \frac{3}{4} = \hbar^2 \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right).$$

Звідси випливає, що власне значення квадрата власного моменту кількості руху частинки визначається квантовим числом  $j = 1/2$ . Або, іншими словами, спин частинки, рух якої описується рівнянням Дірака, дорівнює  $1/2$ . Ще один несподіваний і цікавий результат: строге об'єднання релятивістської і квантової теорій натуральним чином породжує нові якості фізичних об'єктів без щучного введення їх "руками".

## § 65. Вільний рух релятивістської частинки

Дослідимо на основі рівняння Дірака рух вільної частинки. Робимо підстановку

$$\psi(q, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \psi(q)$$

і переходимо до стаціонарного рівняння

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

$$\hat{H}_D = (\hat{\alpha} \hat{p}) c + \hat{\beta} m c^2.$$

Хвильова функція  $\psi = \psi(q)$  залежить як від просторових, так і від спінових змінних, що представляють внутрішні ступені вільності. Під  $q$  розуміємо і просторові, і спінові змінні. Оскільки частинка вільна, то її хвильова функція пропорційна до плоскої хвилі:

$$\psi(q) = \frac{e^{i \mathbf{p} \mathbf{r} / \hbar}}{\sqrt{V}} U.$$



Функцію  $U$ , яка залежить від внутрішніх ступенів вільності і зображається чотирирядковою матрицею-стовпцем

$$U = \begin{pmatrix} U_1 \\ U_2 \\ U_3 \\ U_4 \end{pmatrix},$$

називають спінором. Підстановка функції  $\psi$  в рівняння Дірака дає

$$\{(\hat{\alpha}\mathbf{p})c + mc^2\hat{\beta}\}U = EU,$$

тут  $\mathbf{p}$  — уже є імпульсом частинки, а не оператором. З умови нормування хвильової функції

$$\int \psi^+ \psi dq = 1$$

випливає умова нормування спінора:

$$U^+ U = 1.$$

Запишемо тепер наше рівняння в такому вигляді:

$$\left\{ \begin{pmatrix} 0 & (\hat{\sigma}\mathbf{p})c \\ (\hat{\sigma}\mathbf{p})c & 0 \end{pmatrix} + mc^2 \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \right\} U = EU.$$

Нехай

$$U = \text{const} \times \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix},$$

і ми отримуємо систему двох матричних рівнянь

$$\begin{cases} (\hat{\sigma}\mathbf{p})c\chi + mc^2\varphi = E\varphi, \\ (\hat{\sigma}\mathbf{p})c\varphi - mc^2\chi = E\chi, \end{cases}$$

або

$$\begin{cases} (mc^2 - E)\varphi + (\hat{\sigma}\mathbf{p})c\chi = 0, \\ (\hat{\sigma}\mathbf{p})c\varphi - (E + mc^2)\chi = 0. \end{cases}$$

Маємо систему двох алгебраїчних лінійних однорідних рівнянь, умовою нетривіальності розв'язку якої є рівність нулевій її визначника:

$$\begin{vmatrix} mc^2 - E & (\hat{\sigma}\mathbf{p})c \\ (\hat{\sigma}\mathbf{p})c & -(E + mc^2) \end{vmatrix} = 0.$$

Розкриваючи його, маємо

$$-(mc^2 - E)(E + mc^2) - (\hat{\sigma}\mathbf{p})^2 c^2 = 0,$$

або

$$E^2 - m^2 c^4 - p^2 c^2 = 0,$$

тому що

$$(\hat{\sigma}\mathbf{p})^2 = p^2.$$

Знаходимо корені цього рівняння для невідомої величини  $E$ ,

$$E_{1,2} = \pm \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4},$$

і вводимо позначення

$$E_1 = E_+ = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4},$$

$$E_2 = E_- = -\sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}.$$

Ми отримали спектр енергії для вільної релятивістської частинки. Перший корінь  $E_+$  — це звичний нам із теорії відносності вираз для енергії. Другий корінь  $E_-$  з від'ємним знаком з погляду здорового глузду, або, як ми кажемо, з фізичних міркувань, не слід брати до уваги. Адже в цьому випадку можливе безмежне витрачання енергії частинки з перетворенням її в корисну роботу — *perpetuum mobile*. Однак відкидання розв'язків з від'ємними значеннями енергії призведе до того, що система власних функцій буде неповною. Будь-яку хвильову функцію ми зможемо розкласти в ряд за власними функціями оператора  $\hat{H}_D$  для вільної

частинки лише тоді, якщо візьмемо до уваги всі розв'язки. Таким чином, необережне відкидання “з фізичних міркувань” розв'язків з від'ємними значеннями енергії може залишити поза розглядом чимало цікавих явищ (насправді це так і є). Відкладемо обговорення цього питання, а зараз учинимо формально і збережемо всі розв'язки як з додатними, так і з від'ємними значеннями енергії.

Нехай тепер  $E = E_+$ , і з другого рівняння системи знаходимо

$$\chi = \frac{(\hat{\sigma}\mathbf{p})c\varphi}{E_+ + mc^2}.$$

У нерелятивістській межі  $c \rightarrow \infty$ ,  $E_+ \rightarrow mc^2$  бачимо, що

$$\chi \sim \frac{v}{c}\varphi.$$

Тобто при переході до нерелятивістської теорії при  $E = E_+$  основну роль відіграє функція  $\varphi$ , а  $\chi$  є малою. Для від'ємних значень енергії  $E = E_- = -E_+$  з першого рівняння отримаємо

$$\varphi = \frac{(\hat{\sigma}\mathbf{p})c\chi}{E_- - mc^2} = -\frac{(\hat{\sigma}\mathbf{p})c\chi}{E_+ + mc^2}.$$

Тепер при  $c \rightarrow \infty$ ,  $E_- \rightarrow -mc^2$  бачимо, що

$$\varphi \simeq -\frac{v}{c}\chi$$

і отже, при переході до нерелятивістської теорії основну роль відіграє функція  $\chi$ .

Знайдемо постійну нормування у виразі для  $U$ . Якщо  $E = E_+$ , то, визначаючи функцію  $\chi$  з другого рівняння, маємо:

$$U = \text{const} \times \begin{pmatrix} \varphi \\ \frac{(\hat{\sigma}\mathbf{p})c}{E_+ + mc^2}\varphi \end{pmatrix}.$$

Підставимо цей вираз в умову нормування  $U^+U = 1$  і знаходимо

$$|\text{const}|^2 \times \left( \varphi^+ \varphi + \frac{(\hat{\sigma}\mathbf{p})c}{E_+ + mc^2} \right) \begin{pmatrix} \varphi \\ \frac{(\hat{\sigma}\mathbf{p})c}{E_+ + mc^2}\varphi \end{pmatrix} = 1.$$

Перемножуючи матриці, маємо

$$|\text{const}|^2 \left\{ \varphi^+ \varphi + \frac{p^2 c^2}{(E_+ + mc^2)^2} \varphi^+ \varphi \right\} = 1.$$

Виберемо  $\varphi$  так, щоб вона була нормована на одиницю:

$$\varphi^+ \varphi = 1.$$

Звідси маємо з точністю до фазового множника

$$\text{const} = \frac{1}{\sqrt{1 + p^2 c^2 / (E_+ + mc^2)^2}}.$$

Вимагатимемо, щоб функція  $\varphi$ , яка є головною в нашому випадку, була власною функцією оператора проекції спіну  $\hat{\sigma}_z$  частинки на вісь  $z$  (а тим самим і  $\hat{\sigma}^2$ ). Отже,

$$\frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_z \varphi = \hbar m \varphi, \quad m = \pm 1/2.$$

З виразу

$$\varphi = \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix}$$

при  $\varphi_1 = 1, \varphi_2 = 0$  ми отримуємо стан “спін уверх”

$$\varphi_{\uparrow} = |\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix},$$

а при  $\varphi_1 = 0, \varphi_2 = 1$  маємо стан “спін униз”

$$\varphi_{\downarrow} = |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Тепер залишилось знайти явні вирази для спінора. Спочатку відшукаємо спінорну функцію для стану "спін уверх" з енергією  $E = E_+$ :

$$U_{E_+, \uparrow} = \frac{1}{\sqrt{1 + p^2 c^2 / (E_+ + mc^2)^2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \frac{(\hat{\sigma} \mathbf{p})_c}{E_+ + mc^2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \end{pmatrix}.$$

Виконаємо прості дії:

$$\begin{aligned} \hat{\sigma} \mathbf{p} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} &= \hat{\sigma}_x p_x \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \hat{\sigma}_y p_y \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \hat{\sigma}_z p_z \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= p_x \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + p_y \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ &+ p_z \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = p_x \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} + p_y \begin{pmatrix} 0 \\ i \end{pmatrix} \\ &+ p_z \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_z \\ p_x + ip_y \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Таким чином,

$$U_{E_+, \uparrow} = \frac{1}{\sqrt{1 + p^2 c^2 / (E_+ + mc^2)^2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \frac{p_z c}{E_+ + mc^2} \\ \frac{(p_x + ip_y)c}{E_+ + mc^2} \end{pmatrix}.$$

Аналогічно знаходимо

$$U_{E_{+},\downarrow} = \frac{1}{\sqrt{1 + p^2 c^2 / (E_+ + mc^2)^2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \frac{(p_x - ip_y)c}{E_+ + mc^2} \\ \frac{-p_z c}{E_+ + mc^2} \end{pmatrix}.$$

Переходимо тепер до розгляду випадку від'ємних значень енергії  $E = E_- = -E_+$ . З першого рівняння знаходимо функцію  $\varphi$  і підставляємо в  $U$ :

$$U = \text{const} \times \begin{pmatrix} -\frac{(\hat{\sigma}\mathbf{p})c}{E_+ + mc^2} \chi \\ \chi \end{pmatrix}.$$

З умов нормування

$$U^+ U = 1, \quad \chi^+ \chi = 1$$

знаходимо сталу нормування, яка має той самий вигляд, що і для  $E_+$ :

$$\text{const} = \frac{1}{\sqrt{1 + p^2 c^2 / (E_+ + mc^2)^2}}.$$

Знову головну функцію, якою тепер є  $\chi$ , вибираємо власною функцією оператора спіну частинки  $\hat{s}_z$ :

$$\frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_z \chi = \hbar m \chi, \quad m = \pm 1/2,$$

$$\chi_{\uparrow} = |\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$\chi_{\downarrow} = |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Повторюючи кроки попереднього випадку, знаходимо відповідні спінори:

$$U_{E-, \uparrow} = \frac{1}{\sqrt{1 + p^2 c^2 / (E_+ + mc^2)^2}} \begin{pmatrix} -\frac{p_z c}{E_+ + mc^2} \\ \frac{(p_x + i p_y) c}{E_+ + mc^2} \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$U_{E-, \downarrow} = \frac{1}{\sqrt{1 + p^2 c^2 / (E_+ + mc^2)^2}} \begin{pmatrix} -\frac{(p_x - i p_y) c}{E_+ + mc^2} \\ \frac{p_z c}{E_+ + mc^2} \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Для того, щоб дати інтерпретацію отриманих розв'язків, обчислимо за їхньою допомогою густину потоку

$$\mathbf{j} = c \psi^+ \hat{\boldsymbol{\alpha}} \psi.$$

Підставляючи в цей вираз явний вигляд хвильових функцій, отримуємо

$$\mathbf{j} = \frac{c}{V} U^+ \hat{\boldsymbol{\alpha}} U.$$

Почнемо розрахунок з  $x$ -компоненти:

$$j_x = \frac{c}{V} \frac{1}{1 + p^2 c^2 / (E_+ + mc^2)^2} (U_1^* \ U_2^* \ U_3^* \ U_4^*) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_1 \\ U_2 \\ U_3 \\ U_4 \end{pmatrix}$$

$$= \frac{c}{V} \frac{1}{1 + p^2 c^2 / (E_+ + mc^2)^2} (U_1^* \ U_2^* \ U_3^* \ U_4^*) \begin{pmatrix} U_4 \\ U_3 \\ U_2 \\ U_1 \end{pmatrix}$$

$$= \frac{c}{V} \frac{1}{1 + p^2 c^2 / (E_+ + mc^2)^2} (U_1^* U_4 + U_2^* U_3 + U_3^* U_2 + U_4^* U_1).$$

Тепер конкретизуємо задачу і обчислимо  $j_x$  для додатних значень енергії частинки зі спіном, напрямленим вверх  $U = U_{E_+, \uparrow}$ :

$$j_x = \frac{c}{V} \frac{1}{1 + p^2 c^2 / (E_+ + mc^2)^2} \left\{ \frac{(p_x + ip_y)c}{E_+ + mc^2} + \frac{(p_x - ip_y)c}{E_+ + mc^2} \right\}$$

$$= \frac{c}{V} \frac{1}{1 + p^2 c^2 / (E_+ + mc^2)^2} \frac{2p_x c}{E_+ + mc^2}$$

$$= \frac{(E_+ + mc^2) 2p_x c^2}{V[(E_+ + mc^2)^2 + p^2 c^2]} = \frac{p_x c^2}{VE_+}.$$

Ми отримали, таким чином,

$$j_x = \frac{p_x c^2}{VE_+}.$$

Цей вираз у нерелятивістській межі  $c \rightarrow \infty$ , коли  $E_+ = mc^2$ , переходить у добре відому формулу для густини потоку

$$j_x = \frac{p_x}{m} \frac{1}{V} = \rho v_x,$$

де  $\rho = 1/V$  — густина частинок, а  $v_x$  —  $x$ -компонента швидкості.

Нехай тепер енергія  $E = E_- = -E_+$  і спіновий  $U = U_{E_-, \uparrow}$  зображає стан “спін вверх”. Для тієї ж  $x$ -компоненти вектора потоку легко отримуємо

$$j_x = -\frac{p_x c^2}{VE_+}.$$



Отже, для будь-якого значення енергії  $E$  можна записати

$$j_x = \frac{p_x c^2}{VE},$$

а у векторній формі

$$\mathbf{j} = \frac{pc^2}{VE}.$$

Ми бачимо, що коли є розв'язок рівняння Дірака з від'ємним значенням енергії, то він відповідає рухові частинки в протилежному напрямку щодо її руху при додатній енергії.

Щоб просунутися далі в поясненні отриманих розв'язків, корисно розглянути два простих шкільних приклади. У першому проаналізуємо рух на площині  $xOy$  класичної частинки, що несе заряд  $e$  в однорідному електричному полі  $\mathcal{E}$ , напрямленому вздовж осі  $y$ , з такими початковими умовами:

$$t = 0, \quad \dot{x} = v, \quad x = 0, \quad \dot{y} = 0, \quad y = 0.$$

Рівняння руху:

$$m\ddot{x} = 0, \quad m\ddot{y} = e\mathcal{E}.$$

Розв'язки:

$$x = vt,$$

$$y = \frac{e\mathcal{E}}{2m}t^2.$$

Виключимо час і знайдемо рівняння траєкторії

$$y = \frac{e\mathcal{E}}{2mv^2}x^2.$$

Запишемо його через початкову енергію частинки  $E = mv^2/2$ :

$$y = \frac{e\mathcal{E}}{4E}x^2.$$

Якщо розглянути траєкторію руху частинки з додатною енергією  $E = E_+$  і з додатним зарядом  $e_+ = |e|$ , то вона збігається

з траєкторією для від'ємного заряду  $e_- = -|e|$ , який має від'ємну енергію  $E = E_- = -E_+$ . А траєкторія частинки із зарядом  $e$  і від'ємною енергією збігається з траєкторією частинки, що має протилежний заряд  $(-e)$  і додатну енергію. Це ілюструє рис. 59.

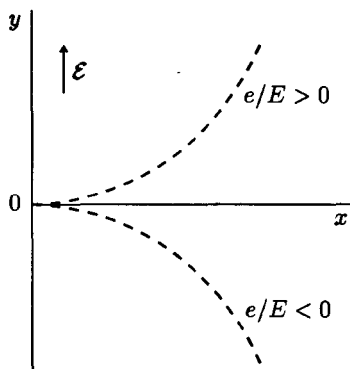


Рис. 59. Класична траєкторія руху частинки в електричному полі.

Другий приклад — це рух зарядженої частинки в однорідному магнітному полі напруженості  $\mathcal{H}$ . Рівняння руху:

$$\dot{\mathbf{p}} = \frac{e}{c} [\mathbf{v} \mathcal{H}].$$

Оскільки  $v = \text{const}$ , то з виразу

$$\mathbf{p} = \frac{mv}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} = \frac{E}{c^2} \mathbf{v}$$

знаходимо

$$\dot{\mathbf{v}} = \frac{ec}{E} [\mathbf{v} \mathcal{H}].$$

Знову ми бачимо, що закони руху залежать лише від знака відношення  $e/E$ : тобто рух з від'ємною енергією — це рух із зарядом  $(-e)$ .

Отже, ми можемо дати таку інтерпретацію для станів з від'ємною енергією  $E_-$ . Їх можна розглядати як стани, що описують частинки з додатною енергією, але з протилежним зарядом.

Після цих попередніх міркувань сформулюємо гіпотезу Дірака щодо природи вакууму. Щоб уникнути спостережувальності частинок з від'ємною енергією, Дірак увів означення вакууму як такого стану фізичного простору, у якому всі стани з від'ємною енергією зайняті частинками (море Дірака), а всі стани з додатною енергією є вільними. Причому якщо мова йде про фермі-частинки, такі як електрони, то в кожному стані, згідно з принципом Паулі, є лише одна частинка. Ми знову опинились перед таємницею природи Вакууму. Слова про те, що всі стани з від'ємними значеннями енергії зайняті, є не більше ніж заклинання, оскільки виникає ряд простих питань про безмежну енергію, безмежний заряд, стійкість і т.д., які залишаються без відповіді. Отже, дух Порожнечі не так просто схопити<sup>3</sup>.

Якщо під дією зовнішніх сил один з електронів здійснює квантовий перехід з моря Дірака в незайняті стани додатної енергії, то звільнений стан з від'ємною енергією поводить себе як частинка з додатною енергією і додатним зарядом (див. рис. 60). Спочатку Дірак ототожнював ці стани з протонами. За його словами, у той час не так легко було наважитись, як тепер, на нову частинку, тому він обережно підходив до інтерпретації діркових станів. Пізніше Г. Вейль з міркувань симетрії показав, що ця частинка повинна мати масу електрона. Так Дірак теоретично відкрив позитрон. Експериментально позитрон виявив американський фізик К. Д. Андерсон у 1932 році в космічних променях.

---

3

Мефістофель:

... Ти знаєш жах порожнявих просторів  
І вічне безгоміння самоти?

Фауст:

... Я й сам незгірше знавсь на тому —  
Вивчав пусте, навчав пустому,  
І що пильніш заглиблювався в річ,  
То більше в ній являлось протиріч.

(Й.-В. Гете "Фауст". Переклад М. Лукаша.)

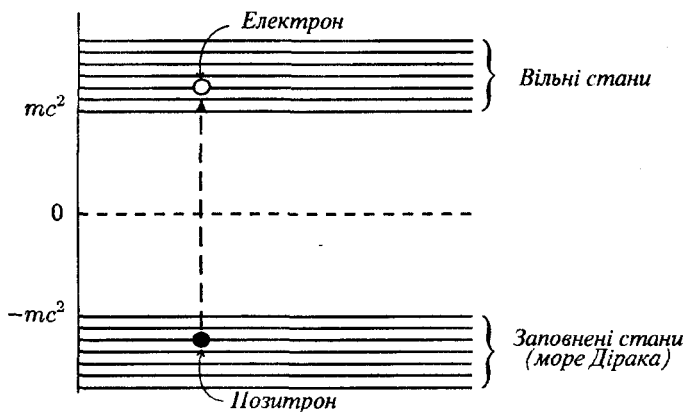


Рис. 60. Енергетичний спектр релятивістської частинки.

Вивчаючи фотографії з камери Вільсона, він помітив аномальні треки частинок з масою, близькою до маси електрона з додатним елементарним зарядом. Цікаво, що англійський фізик П. Блекетт мав велику серію фотографій з такими треками, але він хотів довести строго, що це частинки, напрямок руху яких спрямований до камери Вільсона, а не з неї, тобто, що ці частинки дійсно мають додатний заряд. Тим часом К. Д. Андерсон, маючи одну фотографію, з американською прагматичністю проголосив свій винахід і отримав у 1936 році Нобелівську премію за відкриття позитрона.

Квантовий перехід електрона з діраківського моря станів з від'ємною енергією може відбуватись різними шляхами. Наприклад, такий перехід може бути спричинений фотоном, якщо його енергія більша, ніж ширина забороненої зони  $2mc^2$ . Це процес народження електронно-позитронної пари  $\gamma \rightarrow e^- + e^+$ . Спостерігається і зворотний процес електронно-позитронної анігіляції, який вимагає, відповідно до закону збереження енергії-імпульсу, третього тіла. Перш ніж анігілювати, як правило, на два фотони, електронно-позитронна пара утворює зв'язаний стан, який називають позитронієм.

Хоча для цього аналізу ми вибрали електрон, але зрозуміло, що ця інтерпретація теорії Дірака застосовна до всіх частинок, спин яких дорівнює  $1/2$ .

### Відступ.

Про П. А. М. Дірака, який часто пропонував несподівані рішення, розповідають цікаву історію, що стосується певною мірою проблеми від'ємних значень енергій для вільної релятивістської частинки.

На одній з вечірок, у якій брав участь молодий Дірак, була запропонована задача про рибалок: троє рибалок ловили рибу на острові в морі, де їх затримала на ніч буря. Прокинувшись вранці (буря вже втихла), один із рибалок вирішив не будити друзів, а взяти свою частку риби й на своєму човні поплисти на берег. Але він зауважив, що, якщо вилов розділити на трьох, одна рибина є зайвою. Він її викинув, узяв свою долю і поплив на берег. Другий рибалка, прокинувшись і не знаючи, що його товариш уже відплив, опинився в такому ж становищі: щоб розділити рибу на трьох, одну довелося викинути. З третім рибалкою історія повторилась. Питання: скільки було рибин спочатку? Дірак моментально дав відповідь, не соромлячись її абсурдності: було мінус дві рибини. З погляду математики — це одна з можливих відповідей. Загальний розв'язок цієї задачі є простим. Якщо було  $N$  рибин, то після того, як перший рибалка забрав свою долю, залишилось  $2(N - 1)/3$ , після другого залишилось  $2[2(N - 1)/3 - 1]/3 = 2(2N - 5)/9$ , а після третього —  $2[2(2N - 5)/9 - 1]/3 = 2(4N - 19)/27$ . Останнє число повинно бути кратним цілим до двох, оскільки воно розраховувалось на двох рибалок. Отже,  $2(4N - 19)/27 = 2m$ , або  $4N - 19 = 27m$ ,  $m$  — ціле число. Остаточно  $N = 5 + 7m - (1 + m)/4$ . Відповідь дають числа  $m = 4k - 1$ ,  $k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ,  $m = 3$ ,  $N = 25$ ;  $m = 7$ ,  $N = 52$ , .... Але відповідь дають і  $m = -1$ ,  $N = -2$ ;  $m = -5$ ,  $N = -29$ , .... “Моментальна” відповідь Дірака  $N = -2$ , не стримала його своєю “незрозумілістю” — це яскравий приклад нестандартних підходів П. А. М. Дірака до багатьох задач теоретичної фізики (дивне добування кореня квадратного та отримання рівняння Дірака, магнітний заряд — монополь Дірака, “закон” великих чисел та проблеми космології, спин, від'ємні значення енергії та позитрон. . .).

## § 66. Сферичний спіно́р

Власні функції моменту кількості руху в загальному випадку ми знайшли в §30. У §32 окремо був розглянутий випадок для спіну  $1/2$ , тобто коли квантове число, що визначає власне значення квадрата моменту кількості руху і максимальне значення його проекції  $j = 1/2$ . Тут ми дослідимо випадок, коли момент кількості руху визначається сумою орбітального і спінового моментів:

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{s}},$$

$$\hat{\mathbf{s}} = \frac{\hbar}{2} \hat{\boldsymbol{\sigma}}.$$

Правила комутації для компонент повного моменту  $\hat{\mathbf{J}}$  є, очевидно, тими самими, що й для компонент операторів  $\hat{\mathbf{L}}$  та  $\hat{\mathbf{s}}$ . Компоненти операторів  $\hat{\mathbf{L}}$  та  $\hat{\mathbf{s}}$  комутують між собою, оскільки діють на різні змінні: оператор  $\hat{\mathbf{L}}$  — на просторові координати частинки, а  $\hat{\mathbf{s}}$  — на спінові змінні, що представляють її внутрішні ступені вільності. З уваги на це будь-яка компонента оператора  $\hat{\mathbf{J}}$  комутує з його квадратом  $\hat{\mathbf{J}}^2$ . Отже, вони мають спільну систему власних функцій і відповідно власних значень:  $\hbar^2 j(j+1)$  та  $\hbar m$ . Крім того, оператор  $\hat{\mathbf{J}}^2$  комутує з  $\hat{\mathbf{L}}^2$  і  $\hat{\mathbf{s}}^2$ . Справді,

$$\hat{\mathbf{J}}^2 = \hat{\mathbf{L}}^2 + \hat{\mathbf{s}}^2 + 2\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{s}} = \hat{\mathbf{L}}^2 + \hat{\mathbf{s}}^2 + 2(\hat{L}_x\hat{s}_x + \hat{L}_y\hat{s}_y + \hat{L}_z\hat{s}_z)$$

і оскільки  $\hat{\mathbf{L}}^2$  комутує сам зі собою та з компонентами  $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ , а також з  $\hat{\mathbf{s}}^2$  та  $\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z$ , то він комутує і з  $\hat{\mathbf{J}}^2$ . Те ж саме стосується оператора  $\hat{\mathbf{s}}^2$ . Отже, оператори  $\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{s}}^2$  мають спільну систему власних функцій і представляють величини, які можуть бути виміряні одночасно. Разом з ними може бути виміряний і скалярний добуток

$$\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{s}} = \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{s}}^2),$$

як і добуток

$$\hat{\mathbf{J}}\hat{\mathbf{s}} = \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 + \hat{\mathbf{s}}^2).$$

Власні значення цих величин відповідно дорівнюють

$$\frac{\hbar^2}{2} \left[ j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right]$$

та

$$\frac{\hbar^2}{2} \left[ j(j+1) - l(l+1) + \frac{3}{4} \right].$$

Квантове число  $j$ , згідно з загальним правилом додавання моментів з §30, може набувати такі значення:  $j = l \pm 1/2$ .

Знайдемо тепер систему власних функцій для усіх цих комутуючих між собою операторів. Пишемо рівняння на власні функції та власні значення:

$$\hat{J}^2 \psi = \hbar^2 j(j+1) \psi,$$

$$\hat{J}_z \psi = \hbar m \psi.$$

Функція  $\psi$  є дворядковою матрицею-стовпцем:

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}.$$

Запишемо перше рівняння в явній формі, розкриваючи квадрат оператора  $\hat{J}$ :

$$(\hat{L}^2 + \hat{s}^2 + 2\hat{L}\hat{s})\psi = \hbar^2 j(j+1)\psi.$$

Зважаючи на те, що  $\psi$  є власною функцією  $\hat{L}^2$  та  $\hat{s}^2$ , маємо

$$\left[ \hbar^2 l(l+1) + \frac{3}{4} \hbar^2 + \hbar \hat{L}\hat{\sigma} - \hbar^2 j(j+1) \right] \psi = 0,$$

причому  $\psi_1$  та  $\psi_2$  є сферичними функціями з орбітальним кван-

товим числом  $l$ . Розпишемо матриці:

$$\begin{aligned} & \left[ \hbar^2 l(l+1) + \frac{3}{4} \hbar^2 - \hbar^2 j(j+1) \right] \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \\ & + \left[ \hbar \hat{L}_x \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + \hbar \hat{L}_y \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \right. \\ & \left. + \hbar \hat{L}_z \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = 0. \end{aligned}$$

Звідси знаходимо систему двох рівнянь для  $\psi_1$  та  $\psi_2$ :

$$\hbar^2 \left[ l(l+1) + \frac{3}{4} - j(j+1) \right] \psi_1 + \hbar(\hat{L}_x - i\hat{L}_y)\psi_2 + \hbar\hat{L}_z\psi_1 = 0,$$

$$\hbar^2 \left[ l(l+1) + \frac{3}{4} - j(j+1) \right] \psi_2 + \hbar(\hat{L}_x + i\hat{L}_y)\psi_1 - \hbar\hat{L}_z\psi_2 = 0.$$

Якщо прийняти в другому рівнянні  $\psi_1 = C_1 Y_{l,m}$  і врахувати, що

$$(\hat{L}_x + i\hat{L}_y)Y_{l,m} = \hbar\sqrt{(l+1+m)(l-m)}Y_{l,m+1},$$

то для його задоволення необхідно взяти  $\psi_2 = C_2 Y_{l,m+1}$ . При цьому задовольняється і перше рівняння тому, що

$$(\hat{L}_x - i\hat{L}_y)Y_{l,m+1} = \hbar\sqrt{(l-m)(l+m+1)}Y_{l,m}.$$

Отже, маємо:

$$\left[ l(l+1) + \frac{3}{4} - j(j+1) + m \right] C_1 + \sqrt{(l-m)(l+m+1)} C_2 = 0,$$

$$\sqrt{(l+1+m)(l-m)} C_1 + \left[ l(l+1) + \frac{3}{4} - j(j+1) - (m+1) \right] C_2 = 0.$$



Визначник цієї системи лінійних однорідних рівнянь повинен дорівнювати нулеві:

$$\left[ l(l+1) + \frac{3}{4} - j(j+1) + m \right] \left[ l(l+1) + \frac{3}{4} - j(j+1) - (m+1) \right] - (l-m)(l+m+1) = 0.$$

Це біквадратне рівняння для квантового числа  $j$  з урахуванням того, що  $j > 0$ , дає, як і повинно бути:

$$j = l \pm \frac{1}{2}.$$

Нехай  $j = l + 1/2$ . З першого рівняння для коефіцієнтів  $C_1$ ,  $C_2$  знаходимо, що

$$C_2 = \sqrt{\frac{l-m}{l+m+1}} C_1.$$

Якщо  $j = l - 1/2$ , то це рівняння дає

$$C_2 = -\sqrt{\frac{l+m+1}{l-m}} C_1.$$

Таким чином, для  $j = l + 1/2$  функція

$$\psi = C_1 \left( \frac{Y_{l,m}}{\sqrt{\frac{l-m}{l+m+1}}} Y_{l,m+1} \right).$$

З умови нормування

$$\int \psi^+ \psi dq = 1$$

знаходимо сталу нормування  $C_1$ :

$$|C_1|^2 \int d\Omega \left( Y_{l,m}^*(\theta, \varphi) Y_{l,m}(\theta, \varphi) + \frac{l-m}{l+m+1} Y_{l,m+1}^*(\theta, \varphi) Y_{l,m+1}(\theta, \varphi) \right) = 1.$$

Оскільки сферичні функції нормовані, то звідси

$$C_1 = \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}}.$$

Отже, для  $j = l + 1/2$  хвильова функція

$$\psi_{l,m}^{(j)} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}} Y_{l,m}(\theta, \varphi) \\ \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}} Y_{l,m+1}(\theta, \varphi) \end{pmatrix}.$$

Аналогічно для випадку  $j = l - 1/2$  маємо

$$\psi_{l,m}^{(j)} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}} Y_{l,m}(\theta, \varphi) \\ -\sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}} Y_{l,m+1}(\theta, \varphi) \end{pmatrix}$$

Ці функції називають сферичними спінорами.

## § 67. Рівняння Паулі

Нас цікавитиме нерелятивістський перехід у рівнянні Дірака для частинки із зарядом  $e$  в електромагнітному полі з потенціалами  $V$  та  $\mathbf{A}$ :

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

$$\hat{H}_D = \left( \hat{\alpha}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) c + eV + \hat{\beta} m c^2.$$

Здійснимо в цьому рівнянні формальний розклад за степенями  $1/c$ . Запишемо його у вигляді системи двох матричних рівнянь

$$\left\{ \left( \hat{\alpha}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) c + eV + \hat{\beta} m c^2 \right\} \psi = E \psi.$$

$$\left\{ \begin{pmatrix} 0 & \left( \hat{\sigma}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) c \\ \left( \hat{\sigma}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) c & 0 \end{pmatrix} + eV \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & I \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} m c^2 \right\} \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix}$$

або в явному вигляді

$$\left(\hat{\sigma}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right) c\chi + eV\varphi + mc^2\varphi = E\varphi,$$

$$\left(\hat{\sigma}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right) c\varphi + eV\chi - mc^2\chi = E\chi.$$

Будемо розглядати рух власне електрона, коли  $E > 0$  і головною є функція  $\varphi$ . Ми виключаємо позитронні стани підстановкою в перше рівняння системи функції

$$\chi = \frac{1}{E + mc^2 - eV} c \left(\hat{\sigma}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right) \varphi,$$

визначеної з другого рівняння. Тепер для функції  $\varphi$  з першого рівняння маємо:

$$\begin{aligned} & \left\{ c \left(\hat{\sigma}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right) \frac{1}{E + mc^2 - eV} c \left(\hat{\sigma}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right) + eV \right\} \varphi \\ & = (E - mc^2)\varphi. \end{aligned}$$

Відраховуючи енергію від енергії спокою  $E = mc^2 + E'$ , запишемо це рівняння в такому вигляді:

$$\left\{ \frac{1}{2m} \left(\hat{\sigma}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right) \frac{1}{1 + (E' - eV)/2mc^2} \left(\hat{\sigma}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right) + eV \right\} \varphi = E'\varphi.$$

Тепер ми маємо змогу перейти в ньому до нерелятивістської границі, коли

$$\frac{E' - eV}{2mc^2} \ll 1.$$

Квазірелятивістське наближення з точністю до  $1/c$  отримаємо, якщо знехтуємо цим членом у знаменнику першого доданка в рівнянні:

$$\left[ \frac{\left(\hat{\sigma}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2}{2m} + eV \right] \varphi = E'\varphi.$$

Розпишемо тепер квадрат оператора в ньому. Розглянемо більш загальний випадок, коли у вираз  $(\hat{\sigma}\mathbf{a})(\hat{\sigma}\mathbf{b})$  входять довільні оператори  $\mathbf{a}$  та  $\mathbf{b}$ . Маємо:

$$\begin{aligned}(\hat{\sigma}\mathbf{a})(\hat{\sigma}\mathbf{b}) &= (\hat{\sigma}_x a_x + \hat{\sigma}_y a_y + \hat{\sigma}_z a_z)(\hat{\sigma}_x b_x + \hat{\sigma}_y b_y + \hat{\sigma}_z b_z) \\&= \hat{\sigma}_x^2 a_x b_x + \hat{\sigma}_y^2 a_y b_y + \hat{\sigma}_z^2 a_z b_z + \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y a_x b_y + \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_x a_y b_x + \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_z a_x b_z \\&+ \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_x a_z b_x + \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z a_y b_z + \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_y a_z b_y = a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z \\&+ i\hat{\sigma}_z(a_x b_y - a_y b_x) + i\hat{\sigma}_y(a_z b_x - a_x b_z) + i\hat{\sigma}_x(a_y b_z - a_z b_y) \\&= (\mathbf{ab}) + i(\hat{\sigma}[\mathbf{ab}]).\end{aligned}$$

У нашому випадку

$$\mathbf{a} = \mathbf{b} = \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}$$

і, таким чином,

$$\left(\hat{\sigma}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 = \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 + i\left(\hat{\sigma}\left[\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right]\right).$$

Тепер

$$\begin{aligned}\left[\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right] &= [\hat{\mathbf{p}}\hat{\mathbf{p}}] - \frac{e}{c}(-i\hbar)[\nabla\mathbf{A}] \\&+ \frac{e}{c}[\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}}] - \frac{e}{c}[\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}}] + \frac{e^2}{c^2}[\mathbf{A}\mathbf{A}] = \frac{ie\hbar}{c}\text{rot } \mathbf{A}.\end{aligned}$$

Перший і останній доданки дорівнюють нулеві, а в третьому доданку маємо знак “+” тому, що перенесення оператора  $\hat{\mathbf{p}}$  направо міняє місцями  $\mathbf{A}$  та  $\hat{\mathbf{p}}$  і векторний добуток при цьому змінює знак. Отже,

$$\left(\hat{\sigma}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 = \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 - \frac{e\hbar}{c}(\hat{\sigma}, \mathcal{H}),$$

де  $\mathcal{H} = \text{rot } \mathbf{A}$  — напруженість магнітного поля. Таким чином, ми отримуємо рівняння

$$\left\{ \frac{\left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2}{2m} - \frac{e\hbar}{2mc}(\hat{\sigma}\mathcal{H}) + eV \right\} \varphi = E' \varphi.$$

Це і є рівняння Паулі. Другий доданок у ньому

$$\Delta_1 \hat{H} = -\frac{e\hbar}{2mc}(\hat{\sigma}\mathcal{H})$$

має прозорий фізичний зміст. Перепишемо його так:

$$\Delta_1 \hat{H} = -(\hat{\mu}\mathcal{H}),$$

де

$$\hat{\mu} = \frac{e\hbar}{2mc}\hat{\sigma}$$

має зміст оператора власного магнітного моменту частинки. Отже, цей доданок у рівнянні є оператором енергії взаємодії власного магнітного моменту частинки із зовнішнім магнітним полем. Запишемо оператор  $\hat{\mu}$  через оператор спіну  $\hat{s} = \hbar\hat{\sigma}/2$  (гіромагнітне співвідношення):

$$\hat{\mu} = g\mu_B\hat{s},$$

де  $\mu_B = e\hbar/2mc$  — магнетон Бора, а  $g = 2$  — так званий  $g$ -фактор. Цей  $g$ -фактор визначає відношення магнітного моменту до механічного і у випадку орбітального руху електрона дорівнює одиниці. Як бачимо, з теорії Дірака випливає не лише наявність власного механічного моменту частинки, а й власного магнітного моменту. Якщо під  $m$  розуміти масу електрона, то отримується добре узгодження між обчисленим й експериментально вимірним значеннями магнітного моменту. Отже, рівняння Дірака з великою точністю описує поведінку електронів. Застосування рівняння Дірака до таких частинок, як протон або нейтрон, не є таким успішним, хоча деякі висновки, наприклад, про існування античастинок, стосовні і для них. Однак кількісно магнітні моменти цих частинок відрізняються від того, що дає теорія. Для протона  $g$ -фактор дорівнює не 2, а 2.793, якщо магнітний момент вимірювати в ядерних магнетонах<sup>4</sup>.

---

<sup>4</sup>Насправді  $g$ -фактор електрона є також більшим, ніж 2. Це результат взаємодії електрона з нульовими коливаннями вакууму (так звані радіаційні поправки):  $g = 2(1 + \alpha/2\pi + \dots)$ ,  $\alpha = e^2/\hbar c \simeq 1/137$ . Експериментально цей аномальний магнітний момент електрона виміряв у 1949 році американський фізик українського походження Полікарп Куш (P. Kusch), який за цю роботу був нагороджений у 1955 році Нобелівською премією.

## § 68. Квазірелятивістське наближення рівняння Дірака. Спін-орбітальна взаємодія

Переходимо тепер до наступного наближення рівняння Дірака за параметром  $1/c$ . Для цього в точному рівнянні для функції  $\varphi$  з попереднього параграфа врахуємо, крім першого члена розкладу, тобто одиниці, другий член — лінійний за “малим параметром”  $(E' - eV)/2mc^2$ :

$$\left\{ \frac{(\hat{\sigma}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A})}{2m} \left[ 1 - \frac{(E' - eV)}{2mc^2} + \dots \right] (\hat{\sigma}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}) + eV \right\} \varphi = E' \varphi.$$

Перший доданок у квадратних дужках дає вже знайоме нам рівняння Паулі з поправкою  $\Delta_1 \hat{H}$  до нерелятивістського гамільтоніана. Другий доданок дає наступну поправку, причому ми збережемо лише члени, пропорційні до  $1/c^2$ :

$$\left\{ \frac{(\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A}/c)^2}{2m} + eV + \Delta_1 \hat{H} - \frac{(\hat{\sigma}\hat{\mathbf{p}})}{2m} \left( \frac{E' - eV}{2mc^2} \right) (\hat{\sigma}\hat{\mathbf{p}}) \right\} \varphi = E' \varphi.$$

Пам'ятаємо також, що функція  $\varphi$  не є шредингєрівською хвильовою функцією, оскільки вона нормується разом із функцією  $\chi$ :

$$\int (\varphi^\dagger \varphi + \chi^\dagger \chi) dq = 1.$$

Оскільки функція

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{1}{E + mc^2 - eV} c \left( \hat{\sigma}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) \varphi \\ &= \frac{1}{1 + (E' - eV)/2mc^2} \frac{(\hat{\sigma}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A})}{2mc} \varphi, \end{aligned}$$

то з потрібною нам точністю

$$\chi = \frac{(\hat{\sigma}\hat{\mathbf{p}})}{2mc} \varphi$$

і умова нормування

$$\int \left[ \varphi^+ \varphi + \varphi^+ \left( \frac{\hat{\sigma} \hat{\mathbf{p}}}{2mc} \right)^2 \varphi \right] dq = 1$$

має вигляд:

$$\int \varphi^+ \left[ 1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{4m^2 c^2} \right] \varphi dq = 1.$$

Уведемо шрединґерівську функцію

$$\psi_{Sch} = \left( 1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{4m^2 c^2} \right)^{1/2} \varphi,$$

яка нормується без “вагового оператора”

$$\int \psi_{Sch}^+ \psi_{Sch} dq = 1$$

і тому має звичайний зміст густини ймовірності. Отже,

$$\varphi = \left( 1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{4m^2 c^2} \right)^{-1/2} \psi_{Sch}.$$

Тепер наближене рівняння Дірака для шрединґерівської хвильової функції залишеться так:

$$\left\{ \frac{(\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A}/c)^2}{2m} + eV + \Delta_1 \hat{H} - \frac{(\hat{\sigma} \hat{\mathbf{p}})}{2m} \left( \frac{E' - eV}{2mc^2} \right) (\hat{\sigma} \hat{\mathbf{p}}) \right\} \\ \times \left( 1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{4m^2 c^2} \right)^{-1/2} \psi_{Sch} = E' \left( 1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{4m^2 c^2} \right)^{-1/2} \psi_{Sch}.$$

Подіємо зліва на це рівняння оператором  $(1 + \hat{\mathbf{p}}^2/4m^2 c^2)^{1/2}$  і отримаємо:

$$\left( 1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{4m^2 c^2} \right)^{1/2} \{ \dots \} \left( 1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{4m^2 c^2} \right)^{-1/2} \psi_{Sch} = E' \psi_{Sch},$$

де крапками позначений вираз у фігурних дужках із попереднього рівняння. Зберігаючи прийняте наближення  $1/c^2$ , операторні корені розкладаємо в ряд:

$$\left(1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m^2c^2}\right) \{\dots\} \left(1 - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m^2c^2}\right) \psi_{Sch} = E' \psi_{Sch}.$$

Перемножуючи ці вирази з тією ж точністю, знаходимо рівняння:

$$\left\{ \frac{(\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A}/c)^2}{2m} + eV + \Delta_1 \hat{H} + \Delta_2 \hat{H} \right\} \psi_{Sch} = E' \psi_{Sch},$$

де поправка другого порядку до гамільтоніана за параметром  $1/c^2$

$$\Delta_2 \hat{H} = -\frac{(\hat{\sigma}\hat{\mathbf{p}})}{2m} \frac{(E' - eV)}{2mc^2} (\hat{\sigma}\hat{\mathbf{p}}) + \frac{e}{8m^2c^2} (\hat{\mathbf{p}}^2 V - V \hat{\mathbf{p}}^2).$$

Оператор  $\hat{\mathbf{p}}$  зліва діє як на потенціал  $V$ , так і на хвильову функцію. Розпишемо явно ці дії:

$$\begin{aligned} \Delta_2 \hat{H} &= -\frac{i\hbar}{4m^2c^2} e(\hat{\sigma}\nabla V)(\hat{\sigma}\hat{\mathbf{p}}) \\ &- \frac{(E' - eV)}{2mc^2} \frac{(\hat{\sigma}\hat{\mathbf{p}})^2}{2m} - \frac{e\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla^2 V - \frac{ei\hbar}{4m^2c^2} (\nabla V \hat{\mathbf{p}}). \end{aligned}$$

Спростимо цей вираз. По-перше,  $(\hat{\sigma}\hat{\mathbf{p}})^2 = \hat{\mathbf{p}}^2$ , а по-друге, величину  $(E' - eV)$  можна замінювати на оператор кінетичної енергії  $\hat{\mathbf{p}}^2/2m$ , маючи на увазі, що розрахунок середніх значень, за теорією збурень, здійснюється на хвильових функціях нульової задачі, тому:

$$\begin{aligned} \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{2m} &= \hat{\mathbf{p}}^2 \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} = \hat{\mathbf{p}}^2 (E' - eV) \\ &= (E' - eV) \hat{\mathbf{p}}^2 + 2ie\hbar(\nabla V \hat{\mathbf{p}}) + e\hbar^2 \nabla^2 V. \end{aligned}$$

Отже, маємо, що

$$(E' - eV) \hat{\mathbf{p}}^2 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{2m} - e\hbar^2 \nabla^2 V - 2ie\hbar(\nabla V \hat{\mathbf{p}}).$$



Зрозуміло, що ліву частину цієї рівності ми також можемо записати як  $\hat{p}^4/2m$ , звідки, між іншим, отримуємо цікаву операторну рівність  $2i(\nabla V \hat{p}) = -\hbar \nabla^2 V$ , інший шлях доведення якої подано в прикладі до цього параграфа<sup>5</sup>.

Далі для першого доданка у виразі для  $\Delta_2 \hat{H}$  використаємо рівність із попереднього параграфа:

$$(\hat{\sigma} \nabla V)(\hat{\sigma} \hat{p}) = (\nabla V \hat{p}) + i(\hat{\sigma} [\nabla V \hat{p}]).$$

Тепер, збираючи все разом, знаходимо

$$\Delta_2 \hat{H} = -\frac{\hat{p}^4}{8m^3 c^2} + \frac{\hbar e}{4m^2 c^2} (\sigma [\nabla V \hat{p}]) + \frac{e \hbar^2}{8m^2 c^2} \nabla^2 V.$$

Нехай потенціал  $V = V(r)$  є центрально-симетричним, тоді

$$\nabla V = \nabla V(r) = \frac{\mathbf{r}}{r} \frac{dV}{dr}$$

і другий доданок

$$\frac{\hbar e}{4m^2 c^2} (\hat{\sigma} [\nabla V \hat{p}]) = \frac{\hbar e}{4m^2 c^2} \left( \hat{\sigma} \left[ \frac{\mathbf{r}}{r} \frac{dV}{dr} \hat{p} \right] \right) = \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \frac{e}{2m^2 c^2} (\hat{s} \hat{L}).$$

Тут ми використали означення оператора  $\hat{L}$  і оператора спіну частинки  $\hat{s} = \hbar \hat{\sigma}/2$ .

---

<sup>5</sup>Читач може здивуватись, що ми нібито з нічого отримали цей зв'язок. З цього приводу можна сказати, що "вгадування" як фундаментальних зв'язків між різними явищами, так і передбачення на їхній основі нових явищ та закономірностей нерідко ґрунтується на використанні тотожності "нуль дорівнює нулеві". Необхідно лише вдало вибирати ці "нулі". Для ілюстрації розглянемо простий приклад. Рівність  $\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} (d/dx)^n 1 = 0, n = 1, 2, 3, \dots$  інтегруванням частинами приводимо до вигляду  $\int_{-\infty}^{\infty} dx (-d/dx)^n e^{-x^2} = 0$  або  $\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} (-d/dx + 2x)^n = 0$ . Ми отримали можливість знаходити середнє значення  $x^n$  за розподілом Гаусса, не розраховуючи явним чином інтеграла. Для непарних  $n$  ці середні дорівнюють нулеві, а для  $n = 2, 4, \dots$  маємо ланцюжок рівнянь  $-2 + 4\overline{x^2} = 0, 12 - 48\overline{x^2} + 16\overline{x^4} = 0, \dots$ . Звідси  $\overline{x^2} = 1/2, \overline{x^4} = 3/4, \dots$ . Зрозуміло, що замість  $x^2$  у показнику експоненти можна взяти, наприклад,  $x^4$  або будь-яку іншу функцію  $\varphi(x)$ . А взагалі, встановлення різних зв'язків, які існують у природі, хоч і дає інтелектуальне задоволення, насправді, є визнанням нашого безсилля збагнути Світ через безмежну кількість зв'язків. Стовідсоткове знання зовсім не потребує встановлення окремих зв'язків, але воно позбавляє нас насолоди інтелектуальної творчості.

Таким чином, поправка

$$\Delta_2 \hat{H} = -\frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m^3c^2} + \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \frac{e}{2m^2c^2} (\hat{\mathbf{s}}\hat{\mathbf{L}}) + \frac{\hbar^2 e}{8m^2c^2} \nabla^2 V.$$

Перейдемо тепер до обговорення фізичного змісту кожного з доданків у цьому виразі. Перший член — це відома вже нам з рівняння Кляйна–Гордона–Фока поправка на залежність маси частинки від швидкості. Другий член має назву оператора спіно-орбітальної взаємодії. Він має зміст енергії взаємодії власного магнітного моменту електрона з магнітним полем, створеним ядром (протоном), яке в системі відліку електрона рухається навколо нього. Дійсно, ця взаємодія в класичному випадку має вигляд:

$$\Delta E = (-\mu \mathcal{H}),$$

де  $\mu$  — магнітний момент частинки, а магнітне поле в нерелятивістській межі

$$\mathcal{H} = \frac{1}{c} [\mathcal{E} \mathbf{v}] = -\frac{1}{c} [\nabla V \mathbf{v}] = -\frac{1}{mc} [\nabla V \mathbf{p}],$$

де

$$\mathcal{E} = -\nabla V$$

— напруженість електричного поля. Векторний добуток

$$[\nabla V \mathbf{p}] = \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} [\mathbf{r} \mathbf{p}] = \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{L}.$$

Отже,

$$\Delta E = \frac{1}{mc} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\mu \mathbf{L})$$

і відповідний оператор

$$\Delta \hat{H} = \frac{1}{mc} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\hat{\mu} \hat{\mathbf{L}}) = g\mu_B \frac{1}{mc} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\hat{\mathbf{s}} \hat{\mathbf{L}}) = \frac{e}{m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\hat{\mathbf{s}} \hat{\mathbf{L}}).$$

З точністю до  $1/2$  цей вираз справді збігається з оператором спіно-орбітальної взаємодії. Ми не будемо обговорювати тут цієї “половинки” Л. Томаса, який уперше в 1926 році з класичних міркувань знайшов вираз для спіно-орбітальної взаємодії, розглядаючи

електрон як дзигу. Проблема “половинки” Томаса пов’язана з неінерціальністю системи відліку, у якій електрон знаходиться в стані спокою.

Про останній доданок у  $\Delta\hat{H}_2$  часто говорять, що йому важко надати зміст і він не має класичного аналога. На наш погляд, це не зовсім так. Насамперед, він відмінний від пуля тільки в тих точках, де є заряди. Справді, потенціал  $V$  задовольняє рівняння Пуассона

$$\nabla^2 V = -4\pi\rho,$$

де  $\rho = \rho(\mathbf{r})$  — густина зарядів, що створюють електростатичне поле. Таким чином, останній член у  $\Delta\hat{H}_2$

$$\frac{\hbar^2 e}{8m^2 c^2} \nabla^2 V = -\frac{\pi e \hbar^2}{2m^2 c^2} \rho,$$

і він не дорівнює нулеві в тих точках простору, де густина зарядів  $\rho \neq 0$ . Наприклад, якщо заряд ядра атома величиною  $|e|Z$  знаходиться в початку координат, то  $\rho = |e|Z\delta(\mathbf{r})$ . Отже, внесок в енергію від цього оператора дають такі траєкторії руху електрона, які проходять через ядро, тобто коли орбітальний момент кількості руху електрона  $\mathbf{L}$  дорівнює нулеві. Тому цей доданок можна трактувати як спіно-орбітальну взаємодію, “аналітично продовжену” на випадок, коли  $\mathbf{L} \rightarrow 0$ ,  $\mathbf{r} \rightarrow 0$ . У виразі для середнього значення оператора спіно-орбітальної взаємодії ми одержимо при цьому невизначеність “нуль на нуль”, коректно розкриваючи яку, отримаємо вираз, що збігається з внеском від останнього доданка в операторі  $\Delta\hat{H}_2$ .

**Приклад.** Довести рівність  $\langle \nabla V \nabla \rangle = -\langle \nabla^2 V / 2 \rangle$ .

Комплексне спряження оператора  $(\nabla V \nabla)$  не змінює його, тому середнє значення

$$\int \psi^* (\nabla V \nabla) \psi dq = \int \psi (\nabla V \nabla) \psi^* dq.$$

Інтегруючи праву сторону частинами, маємо:

$$\int \psi (\nabla V \nabla) \psi^* dq = - \int \psi^* \nabla (\psi \nabla V) dq$$

або, розписуючи праву частину:

$$\int \psi^* \nabla V \nabla \psi dq = - \int \psi^* \nabla^2 V \psi dq - \int \psi^* \nabla V \nabla \psi dq.$$

Отже,

$$\int \psi^* \nabla V \nabla \psi dq = -\frac{1}{2} \int \psi^* \nabla^2 V \psi dq.$$

Тому ми можемо записати в операторній формі, що

$$(\nabla V \nabla) = -\nabla^2 V/2$$

або

$$2i(\nabla V \hat{p}) = -\hbar \nabla^2 V.$$

Зрозуміло, що такий символічний запис має зміст лише при обчисленні середніх.

## § 69. Атом водню з урахуванням релятивістських поправок

Застосуємо рівняння Дірака до вивчення атома водню. Хоча воно має точний розв'язок для цієї задачі, ми обмежимося квазірелятивістським наближенням. Це пов'язано з тим, що вихід за наближення  $1/c^2$  потребує, як ми уже зазначали, урахування радіаційних поправок.

Отже, нехай векторний потенціал поля  $A = 0$ , а скалярний  $V$  є потенціалом поля ядра,

$$eV = -\frac{e^2}{r}.$$

Якщо ядро має заряд  $|e|Z$ , то в остаточних формулах зробимо заміну  $e^2$  на  $Ze^2$ . Нас цікавить енергетичний спектр атома, який ми знайдемо методом теорії збурень. Енергія

$$E = E^{(0)} + E^{(1)},$$

де нульове наближення — це власне значення нерелятивістського гамільтоніана

$$E_n^{(0)} = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2}, \quad n = 1, 2, \dots$$

$$E^{(1)} = \langle \Delta_2 \hat{H} \rangle$$

є середнім значенням оператора  $\langle \Delta_2 \hat{H} \rangle$ , розрахованим на хвильових функціях електрона атома водню

$$\psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) Y_{l,m}^{(j)}(\theta, \varphi)$$

з тим, що кутова функція тепер є сферичним спінором. Відповідно до того, що  $\langle \Delta_2 \hat{H} \rangle$  складається з трьох доданків, поправка

$$E^{(1)} = E_1^{(1)} + E_2^{(1)} + E_3^{(1)},$$

$$E_1^{(1)} = -\langle \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m^3c^2} \rangle,$$

$$E_2^{(1)} = \frac{e}{2m^2c^2} \langle \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\hat{\mathbf{s}} \hat{\mathbf{L}}) \rangle,$$

$$E_3^{(1)} = \frac{\hbar^2 e}{8m^2c^2} \langle \nabla^2 V \rangle.$$

Вираз для першого доданка запозичимо із задачі про  $\pi$ -мезонний атом у теорії Кляйна-Гордона-Фока:

$$E_1^{(1)} = E^{(0)} \frac{\alpha^2}{n^2} \left( \frac{n}{l+1/2} - \frac{3}{4} \right).$$

Другий доданок, оскільки радіальні і кутові змінні розділюються,

$$\begin{aligned} E_2^{(1)} &= \frac{e}{2m^2c^2} \langle \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \rangle \langle (\hat{\mathbf{s}} \hat{\mathbf{L}}) \rangle = \frac{e^2}{2m^2c^2} \langle \frac{1}{r^3} \rangle \langle \frac{\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{s}}^2}{2} \rangle \\ &= \frac{e^2}{2m^2c^2} \frac{1}{a_B^3 n^3 l(l+1)(l+1/2)} \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - l(l+1) - 3/4], \end{aligned}$$

де квантове число  $j = l \pm 1/2$ . При отриманні цього виразу ми скористались середнім значенням  $\langle 1/r^3 \rangle$  із прикладу 2 до §37. Якщо  $j = l + 1/2$ , то вираз у квадратних дужках дорівнює  $l$ , а при  $j = l - 1/2$  він дорівнює  $(-l - 1)$ .

Отже, при  $j = l + 1/2$

$$E_2^{(1)} = \frac{e^2 \hbar^2}{4m^2 c^2 a_B^3} \frac{1}{n^3 (l+1)(l+1/2)}.$$

Оскільки оператор спін-орбітальної взаємодії для  $s$ -станів, коли  $\hat{\mathbf{L}} = 0$ , дорівнює нулеві, то ми повинні для  $l = 0$  покласти  $E_2^{(1)} = 0$ . Однак формально цей вираз має скінченну межу при  $l \rightarrow 0$ :

$$E_2^{(1)} \underset{l \rightarrow 0}{=} \frac{e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2 a_B^3 n^3}.$$

Для  $j = l - 1/2$

$$E_2^{(1)} = -\frac{e^2 \hbar^2}{4m^2 c^2 a_B^3} \frac{1}{n^3 l(l+1/2)}.$$

Нарешті,

$$E_3^{(1)} = \frac{\hbar^2 e^2 \pi}{2m^2 c^2} \langle \delta(\mathbf{r}) \rangle = \frac{\hbar^2 e^2 \pi}{2m^2 c^2} |\psi_{n,l,m}^{(0)}(0)|^2.$$

Ми врахували, що

$$\nabla^2 V = -4\pi\rho = -4\pi|e|\delta(\mathbf{r}).$$

Тепер, якщо врахувати (див. §37), що

$$|\psi_{n,l,m}^{(0)}|^2 = \begin{cases} 0, & l \neq 0 \\ 1/\pi a_B^3 n^3, & l = 0 \end{cases},$$

то

$$E_3^{(1)} = \frac{\hbar^2 e^2}{2m^2 c^2 a_B^3 n^3} \delta_{l,0}.$$

Як бачимо, ця величина дорівнює  $E_2^{(1)}$  в межі  $l \rightarrow 0$ . Це повністю узгоджується з нашим трактуванням третього доданка в  $\Delta_2 \hat{H}$  як оператора спін-орбітальної взаємодії в межі, коли орбітальний момент імпульсу електрона прямує до нуля. Класичною мовою це означає, що траєкторія електрона проходить через ядро.

Зберемо тепер отримані результати разом. Для  $j = l + 1/2$

$$E^{(1)} = E^{(0)} \frac{\alpha^2}{n^2} \left( \frac{n}{l + 1/2} - \frac{3}{4} \right) - E^{(0)} \frac{\alpha^2}{2n(l+1)(l+1/2)},$$

де стала тонкої структури  $\alpha = e^2/\hbar c \simeq 1/137$ . Замість  $l$  запишемо  $j - 1/2$ :

$$E^{(1)} = E^{(0)} \frac{\alpha^2}{n^2} \left( \frac{n}{j + 1/2} - \frac{3}{4} \right).$$

Цей результат має силу і при  $l = 0$ . Якщо  $l = 0$ , то  $E_2^{(1)} = 0$  і залишається, крім  $E_1^{(1)}$ , ще внесок від  $E_3^{(1)}$ .

Тепер переходимо до поправки  $E^{(1)}$  при  $j = l - 1/2$ . Маємо

$$E^{(1)} = E^{(0)} \frac{\alpha^2}{n^2} \left( \frac{n}{l + 1/2} - \frac{3}{4} \right) + E^{(0)} \frac{\alpha^2}{2n l(l + 1/2)}.$$

Якщо переписати цей вираз через  $j$ , то ми знову отримаємо той самий вираз, що й для  $j = l + 1/2$ . Отже, остаточно релятивістська поправка до формули Бора для рівнів енергії електрона в атомі водню

$$E_{n,j}^{(1)} = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2} \frac{\alpha^2}{n^2} \left( \frac{n}{j + 1/2} - \frac{3}{4} \right),$$

$$j = l \pm 1/2; \quad \text{при } l = 0, \quad j = 1/2.$$

Зауважимо, що цей вираз відрізняється від виразу, який дає рівняння Кляйна–Гордона–Фока, тим, що в ньому, замість орбітального квантового числа  $l$ , стоїть число  $j$ . Такими чином, рівняння Дірака враховує spin електрона.

З урахуванням spin електрона квантові стани нумеруються, як і раніше, за головним квантовим числом  $n$  і орбітальним  $l$  з індексом при ньому, який вказує значення  $j$ . Наприклад, стан з  $n = 1, l = 0, j = 1/2$  позначають як  $1s_{1/2}$ , стан з  $n = 2, l = 1, j = 3/2$  — як  $2p_{3/2}$ . Розрахуємо розщеплення енергетичних рівнів  $2s_{1/2}$  та  $2p_{3/2}$ -станів:

$$\Delta = E_{2p_{3/2}} - E_{2s_{1/2}} = \frac{me^4}{\hbar^2} \frac{\alpha^2}{32}.$$

Ця величина добре узгоджується з експериментально виміряними значеннями, на відміну від формули теорії Кляйна-Гордона-Фока, яка враховує лише поправку на залежність маси електрона від швидкості (там, замість  $1/32$ , стоїть  $1/12$ ).

Як бачимо, теорія Дірака в проблемі Кеплера не повністю знімає виродження: наприклад, стани  $2s_{1/2}$  і  $2p_{1/2}$  мають одне й теж значення енергії. Подальше зняття виродження дають радіаційні поправки, які враховують дію на електрон флюктуацій напруженостей електромагнітного поля у вакуумному стані. Це разом із взаємодією “спін електрона-спін ядра” дає надтонку структуру енергетичного спектра атомів.

Радіаційні поправки призводять до зміщень енергетичних рівнів електрона в атомі, які мають назву лембівського зсуву<sup>6</sup>. Це зміщення можна розрахувати на основі таких простих міркувань. Унаслідок взаємодії електрона з нульовими коливаннями електромагнітного поля, його радіус-вектор  $\mathbf{r}$  набуває додаткового зміщення  $\delta\hat{\mathbf{r}}$ . Відповідно до цього, потенціальна енергія, яка входить у рівняння Дірака, — це  $\epsilon$  усереднена за вакуумним станом поля величина  $V(\mathbf{r} + \delta\hat{\mathbf{r}})$ . Розкладаючи її в ряд за малими зміщеннями (дрижаннями)  $\delta\hat{\mathbf{r}}$ , знаходимо, що ця потенціальна енергія дорівнює

$$\langle V(\mathbf{r} + \delta\hat{\mathbf{r}}) \rangle = V(\mathbf{r}) + \langle \delta\hat{\mathbf{r}} \rangle \nabla V(\mathbf{r}) + \frac{1}{2!} \langle (\delta\hat{\mathbf{r}} \nabla)^2 \rangle V(\mathbf{r}) + \dots$$

Оскільки середнє  $\langle \delta\hat{\mathbf{r}} \rangle = 0$ , а усереднення за кутами в третьому доданку дає  $1/3$ , то

$$\langle V(\mathbf{r} + \delta\hat{\mathbf{r}}) \rangle = V(\mathbf{r}) + \frac{1}{6} \nabla^2 V(\mathbf{r}) \langle (\delta\hat{\mathbf{r}})^2 \rangle.$$

Таким чином, маємо радіаційну добавку до гамільтоніана

$$\Delta \hat{H} = \langle (\delta\hat{\mathbf{r}})^2 \rangle \frac{\epsilon}{6} \nabla^2 V.$$

Розрахуємо середньоквадратичну флюктуацію радіус-вектора, використовуючи рівняння Еренфеста:

$$m \delta \ddot{\mathbf{r}} = e \delta \hat{\mathbf{E}},$$

<sup>6</sup>У 1955 році У. Лемб за відкриття цього зсуву в структурі енергетичного спектра атома водню нагороджений Нобелівською премією.



де флюктуація напруженості електромагнітного поля  $\delta\hat{\mathcal{E}} = \hat{\mathcal{E}} - \langle\hat{\mathcal{E}}\rangle$  дорівнює  $\hat{\mathcal{E}}$ , оскільки у вакуумному стані середнє  $\langle\hat{\mathcal{E}}\rangle = 0$ . Нагадаємо, що оператор (див. §51)

$$\hat{\mathcal{E}} = i \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{V}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}, \alpha} \left( e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hat{B}_{\mathbf{k}, \alpha} - e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hat{B}_{\mathbf{k}, \alpha}^+ \right).$$

Отже, ми можемо розкласти за відповідними гармоніками і оператор  $\delta\hat{\mathbf{r}}$ :

$$\delta\hat{\mathbf{r}} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, \alpha} (e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \delta\hat{\mathbf{r}}_{\mathbf{k}, \alpha} + e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \delta\hat{\mathbf{r}}_{\mathbf{k}, \alpha}^+).$$

Тепер маємо такі рівняння руху:

$$m\delta\hat{\mathbf{r}}_{\mathbf{k}, \alpha} = e\sqrt{2\pi\hbar\omega_{\mathbf{k}}} V i \mathbf{e}_{\mathbf{k}, \alpha} \hat{B}_{\mathbf{k}, \alpha}$$

або, згадуючи рівняння Гайзенберга  $\delta\hat{\mathbf{r}}_{\mathbf{k}} = -\omega_{\mathbf{k}}^2 \delta\hat{\mathbf{r}}_{\mathbf{k}}$ , знаходимо

$$\delta\hat{\mathbf{r}}_{\mathbf{k}, \alpha} = -ie \sqrt{\frac{2\pi\hbar V}{m^2\omega_{\mathbf{k}}^3}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}, \alpha} \hat{B}_{\mathbf{k}, \alpha}.$$

Тому

$$\delta\hat{\mathbf{r}} = -ie \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{m^2\omega_{\mathbf{k}}^3 V}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}, \alpha} \left( e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hat{B}_{\mathbf{k}, \alpha} - e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hat{B}_{\mathbf{k}, \alpha}^+ \right).$$

Середні від операторів породження і знищення фотонів нам добре відомі:

$$\langle \hat{B}_{\mathbf{k}, \alpha} \hat{B}_{\mathbf{k}', \alpha'} \rangle = \langle \hat{B}_{\mathbf{k}, \alpha}^+ \hat{B}_{\mathbf{k}', \alpha'}^+ \rangle = 0,$$

$$\langle \hat{B}_{\mathbf{k}, \alpha}^+ \hat{B}_{\mathbf{k}', \alpha'} \rangle = \langle N_{\mathbf{k}, \alpha} \rangle \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \delta_{\alpha, \alpha'},$$

$$\langle \hat{B}_{\mathbf{k}, \alpha} \hat{B}_{\mathbf{k}', \alpha'}^+ \rangle = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \delta_{\alpha, \alpha'} + \langle \hat{B}_{\mathbf{k}', \alpha'}^+ \hat{B}_{\mathbf{k}, \alpha} \rangle = (\langle N_{\mathbf{k}, \alpha} \rangle + 1) \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \delta_{\alpha, \alpha'},$$

де  $\langle N_{\mathbf{k}, \alpha} \rangle = 0$  — середнє число фотонів у вакуумному стані поля. За допомогою цих рівнянь легко знаходимо середнє квадратичне

$$\langle (\delta\hat{\mathbf{r}})^2 \rangle = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \frac{2\pi\hbar e^2}{m^2\omega_{\mathbf{k}}^3 V}.$$

Перейдемо від підсумовування до інтегрування:

$$\langle (\delta \hat{\mathbf{r}})^2 \rangle = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{2\pi \hbar e^2}{m^2 \omega_k^3 V} dk,$$

двійку дає сума за поляризаціями. Переходимо до сферичної системи координат і до нової змінної інтегрування  $\omega_k = kc$ :

$$\langle (\delta \hat{\mathbf{r}})^2 \rangle = \frac{2\hbar e^2}{\pi m^2 c^3} \int_0^\infty \frac{d\omega_k}{\omega_k}.$$

Цей інтеграл розбігається як на верхній, так і на нижній межах.

Ми мусимо обмежитись у нашому наближеному підході розглядом частот, які є меншими від порогової частоти  $\hbar\omega_{\max} = 2mc^2$ , за якою “вмикаються” процеси народження електронно-позитронних пар. Нижня частота дрижання електрона повинна бути більшою, ніж його частота обертання навколо ядра  $\hbar\omega_{\min} = me^4/2\hbar^2$ . Тому, обрізаючи цими частотами межі інтегрування, знаходимо

$$\langle (\delta \hat{\mathbf{r}})^2 \rangle = \frac{2\hbar e^2}{\pi m^2 c^3} \ln \left( \frac{2mc^2}{me^4/2\hbar^2} \right) = \frac{2\hbar e^2}{\pi m^2 c^3} \ln \left( \frac{2}{\alpha} \right)^2.$$

Отже, радіаційна поправка до оператора

$$\widehat{\Delta H} = \nabla^2 V \frac{2\hbar e^3}{3\pi m^2 c^3} \ln \frac{2}{\alpha},$$

а відповідну поправку до енергії

$$\Delta E = \langle \nabla^2 V \rangle \frac{2\hbar e^3}{3\pi m^2 c^3} \ln \frac{2}{\alpha}$$

відшукати просто:

$$\begin{aligned} \langle \nabla^2 V \rangle &= -4\pi \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = -4\pi |e| \langle \delta(\mathbf{r}) \rangle = -4\pi |e| |\psi_{n,l,m}^{(0)}(0)|^2 \\ &= -\frac{4|e|}{a_B^3 n^3} \delta_{l,0}. \end{aligned}$$

Таким чином, лембівський зсув

$$\Delta E = \delta_{l,0} \frac{4me^4}{3\pi \hbar^2 n^3} \alpha^3 \ln \frac{4}{\alpha^2}.$$

Із цього виразу видно, що ряди теорії збурень за параметром  $1/c$  в релятивістській теорії є складнішими, ніж очікувалось. По-перше, ми одержуємо розбіжності, уникнення яких — далеко не проста задача, яка потребує значних зусиль. По-друге, отримується неаналітична залежність енергії  $\sim \alpha^3 \ln \alpha$  від константи взаємодії  $\alpha$ .

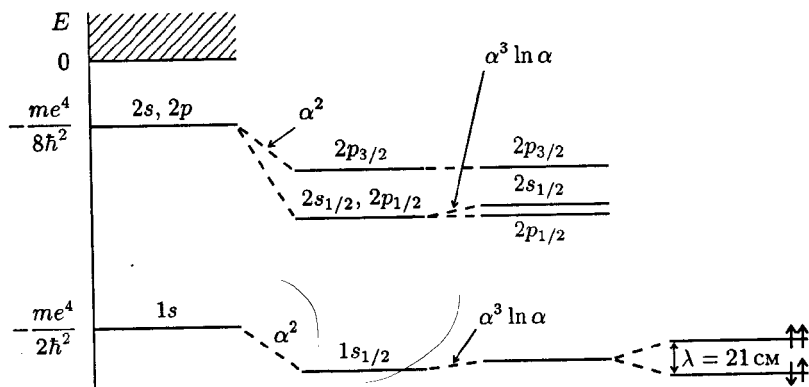


Рис. 61. Тонка і надтонка структури енергетичних рівнів атома водню з урахуванням релятивістських поправок.

Бачимо також, що відбувається зсув енергетичних рівнів лише для  $s$ -станів і він є додатним  $\Delta E > 0$ . Тому рівні  $s$ -станів лежать вище, ніж дає формула тонкої структури. Таким чином, маємо розщеплення рівнів енергії, наприклад,  $2s_{1/2}$ - та  $2p_{1/2}$ -станів, яке й дорівнює  $\Delta E$ -розщепленню. Це теоретично розраховане значення розщеплення чудово збігається з експериментально виміряною величиною, якщо ще врахувати поправки, яких ми тут не брали до уваги.

Цікаво, що до середини 60-х років експериментатори, які виміряли лембівське зміщення з надзвичайно високою точністю до 11 значущих цифр, докоряли фізикам-теоретикам, що вони спромоглися лише на 6 значущих цифр. Однак ця "неузгодженість" виникла з неточності фундаментальних сталих. Після відкрит-

тя Б. Д. Джозефсоном ефекту, що має його ім'я, вдалось точніше виміряти відношення  $e/\hbar$  з рівняння для частоти генерації джозефсонівського контакту. Після цього теорія збіглася з експериментом з точністю до всіх значущих цифр. Отже, неузгодженість виникла з вини експериментаторів, які подавали для фундаментальних констант недостатньо точні значення.

### Відступ. Стала тонкої структури

У природі ми зустрічаємось з різними фундаментальними константами: швидкість світла  $c$ , заряд електрона  $e$ , маса електрона  $m_e$ , стала Планка  $\hbar$ , гравітаційна стала  $G$  і т.п. Вони є розмірними величинами, і їхні значення залежать від того, в якій системі одиниць ми працюємо. Можна, однак, з них утворити безрозмірні величини, які будуть однаковими в усіх системах одиниць. Однією з таких фундаментальних величин є стала тонкої структури  $\alpha = e^2/\hbar c$ . Упродовж всього курсу ми неодноразово мали з нею справу. Вона визначає силу електромагнітних взаємодій і має також назву константи зв'язку електромагнітних взаємодій.

Чисельно константа зв'язку  $\alpha \simeq 1/137$ , тобто є достатньо малою для того, щоб будувати за нею теорію збурень. Саме в цьому і є причина тих великих успіхів квантової електродинаміки, якщо не звертати увагу на деяке незадоволення через необхідність компенсувати безмежності, що виникають в теорії, шляхом перенормування маси та заряду електрона. Труднощі теорії сильних взаємодій, яка є далекою від завершення, спричинені власне тим, що відповідна константа зв'язку  $g^2/\hbar c \sim 10$ , тобто не є малою. Виникає запитання: Чому  $\alpha$  чисельно дорівнює саме такому значенню, а не іншому?

Були неодноразові спроби "сконструювати" величину  $\alpha$  з таких чисел, як  $\pi$ ,  $\sqrt{2}$ , основа натуральних логарифмів  $e$ , ... Привабливою є ідея цілочисельності  $1/\alpha$ . Наприклад, А. С. Еддінгтон (1882–1944) запропонував рівняння:  $1/\alpha = 1 + n^2(n^2 + 1)/2 = 137$ , коли  $n = 4$ . Число  $n$  дорівнює чотирьом, можливо, тому, що простір Мінковського є чотиривимірним? Насправді  $\alpha = 0.00729735308(\pm 33)$ , а  $1/\alpha = 137.0359894933$  і не дорівнює точно 137. Ми говоримо про привабливість цілого числа для  $1/\alpha$ , але мова йде про звичну систему числення. Можливо,  $1/\alpha$  ціле число, але в іншій системі числення, де цілим числом є, скажімо,  $\pi$  або  $\sqrt{\pi}$ , ... Така гра в числа не дає відповіді на наше запитання.

Ми вже торкалися питання про механізм виникнення числа  $\alpha$  при вивченні ефекту Казимира. Там мова йшла про те, що значення  $\alpha$  могло би визначатись топологією поверхні, яка охоплює простір, у якому зосереджений заряд електрона. Можливо, що  $\alpha$  та інші безрозмірні фундаментальні сталі виникають як власні значення деякого оператора з рівняння, яке описує "Все". Одне з цих власних значень, а саме  $1/137$ , й дало змогу створити той Світ, у якому ми живемо. Інші власні значення реалізують інші Світи.

Щодо інших фундаментальних констант, то у відступі до §26 ми вже обговорювали питання про прецизійне налаштування мас елементарних частинок. Там ми мали бодай якісь натяки на те, чому відношення  $m_p/m_e \approx 1836$ .

Цікавим є і таке питання: А може фундаментальні константи не є справжніми сталими величинами, а залежать від часу? Скажімо, П. А. М. Дірак вважав на підставі введеної ним гіпотези великих чисел, що гравітаційна стала  $G$  з часом зменшується, і цим пояснював спостережувану слабкість гравітаційних взаємодій. Адже за приблизно  $15 \cdot 10^9$  років існування Всесвіту вони мали достатньо часу, щоб настільки зменшитись.

## § 70. Атом у магнітному полі

При накладанні магнітного поля на атом його енергетичні рівні зсуваються — ефект Зеемана. Для розрахунку цього ефекту використаємо квазірелятивістський гамільтоніан

$$\hat{H} = \frac{(\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A}/c)^2}{2m} - (\hat{\boldsymbol{\mu}}\mathcal{H}) + eV + \Delta_2\hat{H},$$

тут  $\mathcal{H}$  — напруженість магнітного поля,  $\hat{\boldsymbol{\mu}} = g\mu_B\hat{\mathbf{s}}$ . Будемо вважати поле однорідним і незалежним від часу, тоді векторний потенціал можна вибрати у вигляді

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2}[\mathcal{H}\mathbf{r}],$$

так що

$$\text{rot } \mathbf{A} = \mathcal{H}\mathbf{z},$$

$$\text{div } \mathbf{A} = 0.$$

Тепер

$$\left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 = \hat{\mathbf{p}}^2 - 2\frac{e}{c}\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}} + \frac{e^2}{c^2}\mathbf{A}^2.$$

Нас цікавитимуть зміщення енергетичних ліній атома, лінійні за напруженістю  $\mathcal{H}$ . Тому нехтуємо членом, пропорційним до  $\mathbf{A}^2$ , уважаючи поле достатньо слабким. Гамільтоніан

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{int},$$

де гамільтоніан при відсутності поля

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + eV + \Delta_2 \hat{H},$$

а член, що відповідає за взаємодію з магнітним полем,

$$\hat{H}_{int} = -\frac{e}{mc}(\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}}) - (\hat{\boldsymbol{\mu}}\mathcal{H}).$$

Перетворимо перший доданок:

$$(\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}}) = \frac{1}{2}([\mathcal{H}\mathbf{r}]\hat{\mathbf{p}}) = \frac{1}{2}(\mathcal{H}[\mathbf{r}\hat{\mathbf{p}}]) = \frac{1}{2}(\mathcal{H}\hat{\mathbf{L}}).$$

Отже,

$$\hat{H}_{int} = -\frac{e}{2mc}(\mathcal{H}\hat{\mathbf{L}}) - (\hat{\boldsymbol{\mu}}\mathcal{H}) = -\mu_B\mathcal{H}(\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{s}}).$$

Розглянемо спочатку достатньо сильне поле, під яким ми розуміємо зовнішнє поле, що розщеплює енергетичні рівні значно більше, ніж відстань між рівнями тонкої структури, і в гамільтоніані  $\hat{H}_0$  можна знехтувати релятивістським доданком  $\Delta_2 \hat{H}$ . Якщо так, то компоненти оператора  $\hat{\mathbf{L}}$  є інтегралами руху — вони комутують з  $\hat{H}_0$ . Кажуть, що розривається зв'язок спінового й орбітального моментів кількості руху і вони взаємодіють з магнітним полем незалежно. Отже, поправка до енергії

$$E^{(1)} = \langle \hat{H}_{int} \rangle = -\mu_B \langle \mathcal{H}(\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{s}}) \rangle = -\mu_B \mathcal{H} \langle \hat{L}_z + 2\hat{s}_z \rangle.$$

Ми спрямували поле вздовж осі  $z$ :  $\mathcal{H} = (0, 0, \mathcal{H})$ . Таким чином,

$$E^{(1)} = -\mu_B \mathcal{H} \hbar (m_l + 2m_s),$$

де магнітне квантове число  $m_l = 0, \pm 1, \dots, \pm l$ , а спінове —  $m_s = \pm 1/2$ . Таке розщеплення рівнів називають ефектом Пашена-Бака.

Розглянемо випадок слабкого поля, яке зсуває енергетичні рівні тонкої структури. Тепер в  $\hat{H}_0$  ми зберігаємо член  $\Delta_2 \hat{H}$  і компоненти оператора  $\hat{\mathbf{L}}$  вже не є інтегралами руху. Інтегралами руху є компоненти повного моменту імпульсу  $\hat{\mathbf{J}}$ . Тому ми повинні переписати оператор  $\hat{H}_{int}$  так, щоб до нього входили лише величини, що зберігаються. Отже, в

$$H_{int} = -\mu_B \mathcal{H}(\hat{\mathbf{J}} + \hat{\mathbf{s}})$$

покладаємо

$$\hat{\mathbf{J}} + \hat{\mathbf{s}} = \hat{g}\hat{\mathbf{J}},$$

де  $\hat{g}$  — поки що невідомий оператор. Помножимо цю рівність справа скалярно на оператор  $\hat{\mathbf{J}}$  і отримуємо, що

$$(\hat{\mathbf{J}} + \hat{\mathbf{s}})\hat{\mathbf{J}} = \hat{g}\hat{\mathbf{J}}^2.$$

Далі помножимо цей вираз справа на  $\hat{\mathbf{J}}^{-2}$  і знаходимо невідомий оператор

$$\hat{g} = (\hat{\mathbf{J}}^2 + \hat{\mathbf{s}}\hat{\mathbf{J}})\hat{\mathbf{J}}^{-2}.$$

Оскільки  $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{s}}$ ,  $\hat{\mathbf{J}} - \hat{\mathbf{s}} = \hat{\mathbf{L}}$  і  $(\hat{\mathbf{J}} - \hat{\mathbf{s}})^2 = \hat{\mathbf{L}}^2$ , то

$$\hat{\mathbf{J}}^2 - 2\hat{\mathbf{J}}\hat{\mathbf{s}} + \hat{\mathbf{s}}^2 = \hat{\mathbf{L}}^2.$$

Знаходимо звідси скалярний добуток  $\hat{\mathbf{s}}\hat{\mathbf{J}}$  і підставляємо його у вираз для  $\hat{g}$ :

$$\hat{g} = \left( \mathbf{J}^2 + \frac{\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 + \mathbf{s}^2}{2} \right) \mathbf{J}^{-2}.$$

Бачимо, що  $\hat{g}$  виражається лише через інтеграли руху.

Спрямовуючи поле вздовж осі  $z$ , знаходимо оператор взаємодії

$$\hat{H}_{int} = -\mu \mathcal{H}(J_z + s_z) = -\mu_B \mathcal{H} \hat{g} \hat{J}_z.$$

Тепер поправка

$$E^{(1)} = \langle \hat{H}_{int} \rangle = -\mu_B \mathcal{H} \langle \hat{g} \hat{J}_z \rangle.$$

Оскільки тут всі величини є інтегралами руху, то

$$E^{(1)} = -\mu_B \mathcal{H} g \hbar m_j,$$

де так званий множник Ланде<sup>7</sup>

$$g = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{j(j+1)},$$

квантове число  $m_j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm j$ . Ми отримали вираз для розщеплення енергетичних рівнів атома в магнітному полі, яке відоме під назвою аномального ефекту Зеемана. Для одного електрона  $s = 1/2$ , а  $j = l \pm 1/2$ , при  $l = 0$   $j = 1/2$ . Якщо спін атома  $s = 0$ , то множник Ланде  $g = 1$  і має місце так званий нормальний ефект Зеемана. У цьому випадку відстань між сусідніми рівнями дорівнює  $e\hbar\mathcal{H}/2mc$ , як і передбачалось класичною теорією.

---

<sup>7</sup>Альфред Ланде (1885-1975) — німецький фізик-теоретик, який побудував теорію аномального ефекту Зеемана і в 1922 р. ввів  $g$ -фактор — множник Ланде.



## ГЛАВА XI

### КВАНТОВА МЕХАНІКА СИСТЕМИ БАГАТЬОХ ЧАСТИНОК

#### § 71. Принципи тотожності частинок у квантовій механіці

При формулюванні фундаментальних принципів квантової механіки ми, як правило, зосереджували увагу на одній частинці. Зрозуміло, однак, що основні постулати та першопринципні рівняння квантової теорії працюють незалежно від того, чи розглядається одна частинка, чи їх сукупність. Стан системи багатьох частинок також визначається хвильовою функцією, яка зберігає свій зміст амплітуди ймовірності. Для системи  $N$  частинок хвильова функція  $\psi = \psi(q_1, \dots, q_N)$  залежить від змінних  $q_1, \dots, q_N$ , кожна з яких задає координати частинки з відповідним номером. Вона задовольняє основне рівняння квантової механіки — хвильове рівняння Шрединґера:

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

де гамільтоніан

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_j^2}{2m_j} + U(q_1, \dots, q_N)$$

складається з суми операторів кінетичних енергій частинок і потенціальної енергії  $U$ , яка містить як взаємодію частинок із зовнішнім полем, так і їх взаємодію між собою;  $\hat{\mathbf{p}}_j$  — оператор імпульсу  $j$ -ої частинки,  $m_j$  — її маса.

Якщо гамільтоніан не залежить явно від часу, то багаточастинкова система описується стаціонарними станами, хвильові функції яких визначаються разом із можливими значеннями енергії з рівняння Шрединґера:

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

Розв'язок такого рівняння є складною математичною задачею. Моделі, які допускають точні розв'язки, є рідкістю, і тому основним підходом при дослідженні проблеми багатьох тіл є різноманітні наближені методи.

Розглянемо важливий клас багаточастинкових систем, а саме сукупність  $N$  однакових частинок. Такі системи виявляють додаткові особливості принципового характеру, які не мають аналога в класичній механіці. Що таке однакові частинки? Це частинки, які мають однакову масу, заряд, спин, власний магнітний момент і т.д. та поведуться однаково в тих самих умовах. У класичній механіці за кожною з частинок, навіть якщо вони і є однаковими, можна простежити, оскільки вони рухаються по своїх траєкторіях і не втрачають індивідуальності. У квантовій механіці ситуація є принципово іншою. Якщо в певний момент часу ми пронумеруємо частинки, то за деякий час, локалізуювши одну з них, ми не зможемо ідентифікувати її номер. Це пов'язано з тим, що поняття траєкторії у квантовій механіці, внаслідок принципу невизначеності Гайзенберга, не має змісту. Мовою хвильових пакетів це означає, що в наступний момент часу після присвоєння номерів частинкам їхні хвильові пакети перекриються і нумерація частинок переплутається. Таким чином, у квантовій механіці немає жодної змоги розрізнити однакові частинки. Це твердження і становить так званий принцип тотожності частинок у квантовій механіці.

Перейдемо до математичного формулювання принципу тотожності. Розглянемо для спрощення систему, яка складається з  $N = 2$  тотожних частинок. Позначимо через  $x$  сукупність координат частинок, під якими будемо розуміти як просторові  $\mathbf{r} = (x, y, z)$ , так і спінові координати  $s$ :  $x = (\mathbf{r}, s)$ . За означенням хвильової функції  $\psi(x_1, x_2)$  такої системи величина  $|\psi(x_1, x_2)|^2$  дорівнює густині ймовірності того, що перша частинка знаходиться в околі точки  $x_1$ , а друга — в околі точки  $x_2$ . Якщо частинки переставити місцями, то їхня хвильова функція  $\psi = \psi(x_2, x_1)$ . Тепер величина  $|\psi(x_2, x_1)|^2$  дорівнює густині ймовірності того, що перша частинка є в околі точки  $x_2$ , а друга — в околі  $x_1$ . Оскільки частинки є тотожними, то повинна виконуватись рівність

$$|\psi(x_1, x_2)|^2 = |\psi(x_2, x_1)|^2$$

— це і є математичне формулювання принципу тотожності час-

тинок. Звідси випливає, що хвильова функція з переставленими частинками з точністю до фазового множника збігається з вихідною<sup>1</sup>:

$$\psi(x_2, x_1) = e^{i\alpha} \psi(x_1, x_2).$$

Знайдемо значення фази  $\alpha$ . Уведемо оператор перестановки частинок  $\hat{P}$  такий, що

$$\hat{P}\psi(x_1, x_2) = \psi(x_2, x_1).$$

Отже, дія цього оператора зводиться до множення функції на  $e^{i\alpha}$ :

$$\hat{P}\psi(x_1, x_2) = e^{i\alpha} \psi(x_1, x_2)$$

— рівняння на власні значення для оператора перестановки. Подіємо на це рівняння ще раз оператором  $\hat{P}$ :

$$\hat{P}^2\psi(x_1, x_2) = e^{i\alpha} \hat{P}\psi(x_1, x_2) = e^{2i\alpha} \psi(x_1, x_2).$$

Однак, з іншого боку,

$$\hat{P}^2\psi(x_1, x_2) = \hat{P}\psi(x_2, x_1) = \psi(x_1, x_2).$$

Отже, виходить, що

$$e^{2i\alpha} \psi(x_1, x_2) = \psi(x_1, x_2),$$

або

$$e^{2i\alpha} = 1.$$

Звідси випливає, що  $2i\alpha = 2i\pi n$ ,  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ , і отже,  $\alpha = \pi n$ , а власне значення оператора перестановки

$$e^{i\alpha} = \pm 1.$$

Таким чином,

$$\psi(x_2, x_1) = \pm \psi(x_1, x_2).$$

Отже, під час перестановки тотожних частинок хвильова функція може змінювати лише знак. Очевидно, цей результат уза-

---

<sup>1</sup>Увесь час ми підкреслювали, що фазовий множник у хвильовій функції не відіграє жодної ролі і не впливає на фізичні результати. Однак це стосувалось "стартового" фазового множника, а не того, який виникає при перетвореннях над хвильовою функцією. Фаза, яка "набігає" під час таких перетворень, як ми бачили в §2, відіграє принципово важливу роль.

гальнюється на систему з  $N$  однакових частинок. Наприклад, переставляючи частинку номер 2 з частинкою номер  $N$ , маємо:

$$\psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_{N-1}, x_N) = \pm \psi(x_1, x_N, x_3, \dots, x_{N-1}, x_2).$$

Ми отримали важливий результат: при перестановці будь-яких двох частинок із сукупності  $N$  однакових частинок їхня хвильова функція або не змінює знака, або змінює на протилежний. Іншими словами, хвильова функція системи  $N$  тотожних частинок є симетричною або антисиметричною. Важливо, що ця властивість зберігається з часом. Справді, оскільки гамільтоніан системи  $N$  тотожних частинок  $\hat{H} = \hat{H}(x_1, \dots, x_N)$  не змінюється від їх перестановки, то оператор перестановки  $\hat{P}$  є інтегралом руху. Наприклад, нехай  $N = 2$ . Маємо

$$\begin{aligned} \hat{P}\hat{H}\psi &= \hat{P}\hat{H}(x_1, x_2)\psi(x_1, x_2) = \hat{H}(x_2, x_1)\psi(x_2, x_1) \\ &= \hat{H}(x_1, x_2)\psi(x_2, x_1) = \hat{H}(x_1, x_2)\hat{P}\psi(x_1, x_2) = \hat{H}\hat{P}\psi, \end{aligned}$$

або

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

Таким чином, оператор перестановки комутиє з гамільтоніаном і отже, він є інтегралом руху. Це означає, що властивість хвильових функцій змінювати або не змінювати знак не залежить від часу. Якщо, наприклад, антисиметрична хвильова функція описує систему електронів сьогодні, то вона ж буде описувати її і завтра...

Із сказаного випливає, що з усіх можливих розв'язків рівняння Шредингера ми повинні відібрати лише такі, які є симетричними або антисиметричними — тільки вони мають фізичний зміст. Симетричні хвильові функції описують так звані бозе-частинки, або бозони. Антисиметричні функції описують фермі-частинки, або ферміони. Ці назви походять від прізвищ учених, які запропонували відповідні статистики для сукупностей однакових частинок. Симетричну статистику запропонував у 1924 році індійський учений Ш. Бозе (1894–1974) для квантів світла й узагальнив А. Айнштайн для частинок із масою спокою, відмінною від нуля. У 1926 році Е. Фермі запропонував антисиметричну статистику для електронів, а її зв'язок із квантовою механікою встановив П. А. М. Дірак.

В. Паулі в 1940 році на основі релятивістської квантової механіки показав, що статистика, якій підкоряються частинки, однозначно пов'язана з їхнім спіном: ферміони — це частинки з півцілим спіном, а бозони — з цілим. Прикладом ферміонів є такі елементарні частинки, як електрон, протон, нейтрон, мюон, нейтрино, позитрон. Бозонами є фотон, мезони. Якщо частинки є складними, то хвильова функція також є симетричною або антисиметричною, залежно від їхнього спіну: атом  $^3\text{He}$  має спін  $1/2$  і отже, це ферміон, а атом  $^4\text{He}$ , спін якого дорівнює нулеві, є бозоном. Таким чином, усі частинки можна поділити на два класи — ферміони і бозони<sup>2</sup>. Фізичні властивості систем, що складаються з бозонів, суттєво відрізняються від властивостей багатферміонних систем. Яскравим прикладом цього є рідкі  $^3\text{He}$  та  $^4\text{He}$ .

Якщо гамільтоніан системи не залежить від спінових ступенів вільності, як це є в нерелятивістському наближенні, то рівняння Шредингера допускає розділення змінних. Повна хвильова функція, яка залежить від просторових і спінових координат, може бути зображена у вигляді добутку:

$$\psi(x_1, \dots, x_N) = \chi(s_1, \dots, s_N) \varphi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N),$$

де функція  $\chi$  залежить лише від спінів — і її називають спіновою хвильовою функцією, функція  $\varphi$  залежить лише від просторових координат — її називають координатною хвильовою функцією. Фактично рівняння Шредингера визначає лише координатну функцію  $\varphi$ . І здавалось би, що спінова функція  $\chi$  не має ніякого впливу на фізичні властивості системи. Однак, унаслідок принципу тождності, це не так. Справді, оскільки повна хвильова функція  $\psi$  має певну симетрію, то вибором симетрії спінової функції  $\chi$  ми фіксуємо ту чи іншу симетрію функції  $\varphi$ .

---

<sup>2</sup>У так званих суперсиметричних квантових теоріях поля допускається перехід частинок між цими двома станами-сортами. Математичний апарат цих теорій ґрунтується на алгебрі Грассмана. Німецький математик Герман Грассман (1809–1877) займався побудовою вищих комплексних чисел. Точку в  $N$ -вимірному просторі він задавав виразом  $x_1 e_1 + x_2 e_2 + \dots + x_N e_N$ , де  $e_i$  — одиничні елементи (твірні алгебри Грассмана) підкорені умові  $e_i e_k = -e_k e_i$ , так що  $e_i^2 = 0$ . У 60-х та 70-х роках нашого століття алгебра Грассмана зазнала інтенсивного розвитку завдяки її застосуванню до вивчення систем багатьох ферміонів. “Грассманізація” інших задач теоретичної фізики дає змогу отримувати нові фундаментальні результати. Введення подібних та інтегралів за твірними алгебри Грассмана привели до створення суперматематики.

Тому середнє значення гамільтоніана, тобто енергія системи, буде залежати від того, якою є спінова функція. Наприклад, для електронів хвильова функція  $\psi$  є антисиметричною, отже для її утворення як добутку  $\chi$  на  $\varphi$  є дві можливості:

$$\psi^a = \chi^a \varphi^s$$

або

$$\psi^a = \chi^s \varphi^a,$$

де значками “s” та “a” позначено функції симетричні й антисиметричні відносно перестановки відповідних координат частинок. Таким чином, у першому випадку енергія

$$E_s = \langle \psi^a | \hat{H} | \psi^a \rangle = \langle \chi^a | \chi^a \rangle \langle \varphi^s | \hat{H} | \varphi^s \rangle = \langle \varphi^s | \hat{H} | \varphi^s \rangle.$$

Ми вважаємо, що спінова й координатна хвильові функції є нормованими. У другому випадку енергія

$$E_a = \langle \varphi^a | \hat{H} | \varphi^a \rangle.$$

Зрозуміло, що ці два значення енергії є різними. Отже, можливі значення енергії залежать від спінового стану системи, не зважаючи на те, що гамільтоніан не залежить від спінових змінних. Цю залежність трактують як своєрідну взаємодію між частинками, яку називають обмінною взаємодією, а різницю між  $E_a$  та  $E_s$  — обмінною енергією. Насправді це не є взаємодія в прямому розумінні, а чисто квантовий ефект, який є наслідком тотожності частинок.

Розглянемо систему невзаємодіючих однакових частинок, кожен з яких описує хвильова функція  $\psi_f(x)$ . Стан системи можна визначити, якщо вказати номери станів  $f$ , у яких перебувають окремі частинки:  $\psi_{f_1}(x_1), \dots, \psi_{f_N}(x_N)$ . Побудуємо з цих одночастинкових функцій хвильову функцію цілої системи. Нехай спочатку  $N = 2$ . Як добуток хвильових функцій  $\psi_{f_1}(x_1)\psi_{f_2}(x_2)$ , так і добуток з переставленими координатами  $\psi_{f_1}(x_2)\psi_{f_2}(x_1)$  описує систему двох частинок, однак вони не мають певної симетрії. Якщо утворити лінійні комбінації цих добутків

$$\psi_{f_1, f_2}(x_1, x_2) = C_1 \psi_{f_1}(x_1) \psi_{f_2}(x_2) + C_2 \psi_{f_1}(x_2) \psi_{f_2}(x_1),$$

то, згідно з принципом суперпозиції, функція  $\psi_{f_1, f_2}(x_1, x_2)$  також описує стан цих частинок. З умови симетрії, яка випливає з то-

тожності частинок, маємо  $|C_1|^2 = |C_2|^2$  і, приймаючи величини  $C_1, C_2$  дійсними, знаходимо, що  $C_2 = \pm C_1$ . Отже,

$$\psi_{f_1, f_2}(x_1, x_2) = C_1[\psi_{f_1}(x_1)\psi_{f_2}(x_2) \pm \psi_{f_1}(x_2)\psi_{f_2}(x_1)],$$

де верхній знак дає симетричну, а нижній — антисиметричну хвильову функцію системи двох частинок. З умови нормування

$$\int |\psi_{f_1, f_2}(x_1, x_2)|^2 dx_1 dx_2 = 1$$

отримуємо  $C_1 = 1/\sqrt{2}$ . Ми припускаємо, що одночастинкові функції  $\psi_f(x)$  є ортонормованими. Під значком інтегрування за змінною  $x$  розуміємо інтегрування за неперервною просторовою координатою  $\mathbf{r}$  та підсумовування за дискретними значеннями спінової змінної  $s$ . Таким чином, правильними, симетризованими хвильовими функціями системи двох тотожних частинок є

$$\psi_{f_1, f_2}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{f_1}(x_1)\psi_{f_2}(x_2) \pm \psi_{f_1}(x_2)\psi_{f_2}(x_1)].$$

Цей результат легко узагальнити на систему з  $N$  частинок. Зауважимо, що антисиметрична хвильова функція (нижній знак “—”)  $\psi_{f_1, f_2}(x_1, x_2)$  є визначником другого порядку. Тому для  $N$  фермі-частинок антисиметричну хвильову функцію також запишемо у вигляді визначника  $N$ -го порядку:

$$\psi_{f_1, \dots, f_N}(x_1, \dots, x_N) = C_N \begin{vmatrix} \psi_{f_1}(x_1) & \psi_{f_1}(x_2) & \dots & \psi_{f_1}(x_N) \\ \psi_{f_2}(x_1) & \psi_{f_2}(x_2) & \dots & \psi_{f_2}(x_N) \\ \dots & \dots & \ddots & \dots \\ \psi_{f_N}(x_1) & \psi_{f_N}(x_2) & \dots & \psi_{f_N}(x_N) \end{vmatrix}.$$

Коли розписати цей визначник, то отримаємо  $N!$  членів і з умови нормування хвильової функції цілої системи знайдемо, що  $C_N = 1/\sqrt{N!}$ . Якщо дві частинки мають однакові індекси станів  $f$ , наприклад  $f_1 = f_2$ , то два рядки визначника є однаковими і за його властивістю хвильова функція тотожно обертається в нуль. Це означає, що таких станів, коли є хоча б дві частинки з однаковими квантовими числами, не існує — принцип Паулі<sup>3</sup>.

<sup>3</sup>Цей принцип сформулював В. Паулі в 1924–1925 роках до створення квантової механіки, за що в 1945 році він отримав Нобелівську премію.

Для бозонів також користуються написаною вище функцією, якщо при розкритті визначника всі знаки “мінус” замінити на “плюс”. Такий визначник називають перманентом. Для багато-бозонної системи принцип Паулі уже не має місця, оскільки всі члени входять у  $\psi_{f_1, \dots, f_N}(x_1, \dots, x_N)$  зі знаком “плюс”. Отже, тут можливий випадок, коли всі частинки знаходяться в одному і тому ж стані. Це так званий бозе-конденсат. Зрозуміло, що при цьому переставлення частинок з однаковими індексами станів не дає нових доданків у хвильовій функції.

Загалом хвильову функцію системи  $N$  тотожних невзаємодіючих частинок можна записати в такому вигляді:

$$\psi_{f_1, \dots, f_N}(x_1, \dots, x_N) = C_N \sum_Q (\pm)^Q \psi_{f_{Q1}}(x_1) \dots \psi_{f_{QN}}(x_N),$$

де підсумовування проводимо за всіма можливими перестановками  $Q$  різних індексів  $f_1, \dots, f_N$ ; нижній знак береться для ферміонів, причому парне число перестановок дає знак “плюс”, непарне — знак “мінус”, а верхній знак — для бозонів. Стала нормування для ферміонів  $C_N = 1/\sqrt{N!}$ . Для бозонів  $C_N = \sqrt{N_{f_1}! \dots N_{f_N}! / N!}$ , де  $N_{f_i}$  — це число індексів серед  $f_1, \dots, f_N$ , що набувають одне і те ж значення  $f_i$ . Величини  $N_{f_i}$  називають числами заповнення відповідних одночастинкових станів. Таку сталу нормування для бозонів отримуємо тому, що кількість різних доданків у хвильовій функції є меншою, ніж  $N!$ , і дорівнює  $N! / N_{f_1}! \dots N_{f_N}!$ . Між іншим, формально для ферміонів сталу нормування можна також записати, як і для бозонів, тому що в цьому випадку всі  $N_{f_i}! = 1$ , оскільки  $N_{f_i} = 0, 1$ .

**Приклад 1. Хвильова функція основного стану системи  $N$  безспінових вільних бозе-частинок в об'ємі  $V$ .**

Основний стан характеризується найменшим значенням енергії, яке реалізується, коли імпульси всіх частинок дорівнюють нулеві:  $f_1 = p_1 = 0, \dots, f_N = p_N = 0$  і одночастинкові функції, які є плоскими хвилями,  $\psi_f(x) = 1/\sqrt{V}$ . У загальному виразі для хвильової функції  $\psi_{f_1, \dots, f_N}(x_1, \dots, x_N)$  числа заповнення  $N_p = 0$  для  $p \neq 0$ , а для  $p = 0$  —  $N_{p=0} = N$ . Оскільки різних індексів станів немає, то й кількість перестановок дорівнює одиниці. Таким чином, хвильова функція основного стану

$$\psi_{0, \dots, 0}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{V^{N/2}}.$$



Вона описує так званий бозе-конденсат, коли всі частинки “сконденсовані” на квантовому рівні  $p = 0$ .

**Приклад 2.** Обчислити в першому наближенні теорії збурень енергію основного стану системи  $N$  взаємодіючих безспінових бозе-частинок в об’ємі  $V$ .

Потенціальну енергію парних взаємодій між частинками

$$\Phi = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$$

розглядаємо як збурення. Нульове наближення енергії основного стану дорівнює нулеві, оскільки імпульси та кінетичні енергії окремих частинок дорівнюють нулеві (бозе-конденсат). Перша поправка

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle 0 | \Phi | 0 \rangle \\ &= \int \dots \int \psi_{0,\dots,0}^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \Phi \psi_{0,\dots,0}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \\ &= \frac{1}{V^N} \int \dots \int \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \\ &= \frac{1}{V^N} \frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \\ &= \frac{1}{V^N} \frac{N(N-1)}{2} V^{N-2} \int \int \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \frac{N(N-1)}{2V} \int \Phi(R) d\mathbf{R}. \end{aligned}$$

Ми використали тут із попереднього прикладу вирази для хвильової функції основного стану, а останню рівність отримуємо переходом від змінних  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$  до нових змінних  $\mathbf{r}_1, \mathbf{R} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$  з якобіаном, рівним одиниці. Остаточню

$$E^{(1)} = \frac{N(N-1)}{2V} \nu_0,$$

де  $\nu_0$  — нульова компонента коефіцієнта Фур'є енергії парної взаємодії між частинками.

## § 72. Теорія атома гелію

Атом гелію є найпростішим серед багатоелектронних атомів, але саме на ньому теорія Бора не змогла подолати труднощі з поясненням спектральних термів. І лише зі створенням квантової механіки В. Гайзенбергом і Е. Шредингером вдалося дати чітке пояснення спостережуваних закономірностей спектральних ліній гелію і побудувати для них кількісну теорію. Це фактично зробив Гайзенберг у своїх перших роботах.

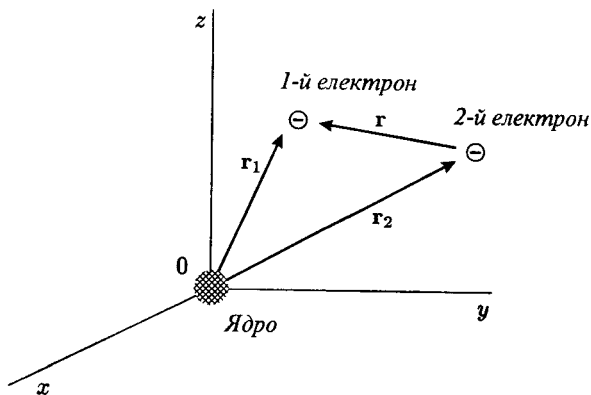


Рис. 62. Система двох електронів у полі ядра.

Отже, розглянемо систему, яка складається з двох електронів, що рухаються в полі ядра із зарядом  $Z|e|$  (див. рис. 62). До таких систем належать атом гелію, однократно йонізований атом літію, від'ємний йон водню  $H^-$  та інші багатократні йони. Ми знехтуємо релятивістськими поправками. Крім того, будемо вважати ядро нерухомим, враховуючи те, що відношення маси електрона  $m$  до маси ядра  $M$  є малою величиною,  $m/M \ll 1$ .

Запишемо гамільтоніан такої системи, помістивши ядро в початок координат:

$$\hat{H} = \hat{H}_0(1) + \hat{H}_0(2) + \hat{V},$$

де гамільтоніан першого електрона в полі ядра

$$\hat{H}_0(1) = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1},$$

другого електрона —

$$\hat{H}_0(2) = \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_2}$$

та оператор енергії міжелектронної кулонівської взаємодії

$$\hat{V} = \frac{e^2}{r},$$

$\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$  — радіус-вектори електронів,  $\hat{\mathbf{p}}_1, \hat{\mathbf{p}}_2$  — оператори їхніх імпульсів, а  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ .

Розглянемо спочатку основний стан. Якщо припустити, що електрони між собою не взаємодіють, то ми маємо воднево-подібну задачу і основний стан обох електронів задається такими квантовими числами:  $n_1 = 1, l_1 = 0, m_1 = 0; n_2 = 1, l_2 = 0, m_2 = 0$ . Тобто обидва електрони знаходяться в  $|1s\rangle$ -стані. Ця електронна конфігурація зображається як  $(1s)^2$ . Отже, електрони описуємо такими координатними хвильовими функціями:

$$\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r_1/a},$$

$$\varphi_{1s}(\mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r_2/a},$$

де

$$a = a_B/Z.$$

Електрони є фермі-частинками, і повна хвильова функція  $\psi = \psi(x_1, x_2)$  повинна бути антисиметричною:

$$\psi(x_1, x_2) = -\psi(x_2, x_1).$$

Спінові та координатні змінні розділяються, отже

$$\psi(x_1, x_2) = \chi(s_1, s_2)\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2).$$

Оскільки обидва електрони знаходяться у  $|1s\rangle$ -стані, то з  $\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)$  та  $\varphi_{1s}(\mathbf{r}_2)$  можна утворити лише симетричну координатну хвильову функцію:

$$\varphi = \varphi^s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{1s}(\mathbf{r}_2).$$

Таким чином, спінова функція повинна бути антисиметричною:

$$\chi(s_1, s_2) = \chi^a(s_1, s_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\chi_{\uparrow}(s_1)\chi_{\downarrow}(s_2) - \chi_{\downarrow}(s_1)\chi_{\uparrow}(s_2)\},$$

де одноелектронні спінові функції (спінори):

$$\chi_{\uparrow}(s) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$\chi_{\downarrow}(s) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Дослідимо спіновий стан, який описує функція  $\chi^a(s_1, s_2)$ . Для цього подіємо на неї оператором  $z$ -компоненти повного спіну  $\hat{S} = \hat{s}_1 + \hat{s}_2$ , де  $\hat{s}_1 = \hbar\hat{\sigma}_1/2$ ,  $\hat{s}_2 = \hbar\hat{\sigma}_2/2$  — оператори спінів першого та другого електронів. Отже,

$$\begin{aligned} \hat{S}^z \chi^a(s_1, s_2) &= (\hat{s}_1^z + \hat{s}_2^z) \chi^a(s_1, s_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \chi_{\downarrow}(s_2) \hat{s}_1^z \chi_{\uparrow}(s_1) \\ &- \chi_{\uparrow}(s_2) \hat{s}_1^z \chi_{\downarrow}(s_1) + \chi_{\uparrow}(s_1) \hat{s}_2^z \chi_{\downarrow}(s_2) - \chi_{\downarrow}(s_1) \hat{s}_2^z \chi_{\uparrow}(s_2) \} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{\hbar}{2} \chi_{\downarrow}(s_2) \chi_{\uparrow}(s_1) - \left( -\frac{\hbar}{2} \right) \chi_{\uparrow}(s_2) \chi_{\downarrow}(s_1) \right. \\ &+ \left. \left( -\frac{\hbar}{2} \right) \chi_{\uparrow}(s_1) \chi_{\downarrow}(s_2) - \frac{\hbar}{2} \chi_{\downarrow}(s_1) \chi_{\uparrow}(s_2) \right\} = 0. \end{aligned}$$

Подіємо тепер на функцію  $\chi^a(s_1, s_2)$  оператором квадрата повного спіну:

$$\begin{aligned}\hat{S}^2 \chi^a(s_1, s_2) &= (\hat{s}_1^2 + \hat{s}_2^2 + 2\hat{s}_1\hat{s}_2) \chi^a(s_1, s_2) \\ &= \left( \frac{3}{4}\hbar^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 + 2\hat{s}_1\hat{s}_2 \right) \\ &\times \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{\uparrow}(s_1)\chi_{\downarrow}(s_2) - \chi_{\downarrow}(s_1)\chi_{\uparrow}(s_2)].\end{aligned}$$

Нам необхідно знайти

$$\hat{s}_1\hat{s}_2\chi_{\uparrow}(s_1)\chi_{\downarrow}(s_2) = \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2 \hat{\sigma}_1\chi_{\uparrow}(s_1)\hat{\sigma}_2\chi_{\downarrow}(s_2).$$

Для цього обчислимо

$$\begin{aligned}\hat{\sigma}_1\chi_{\uparrow}(s_1) &= i \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + j \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ &+ k \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= i \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} + j \begin{pmatrix} 0 \\ i \end{pmatrix} + k \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}\end{aligned}$$

i

$$\begin{aligned}\hat{\sigma}_2\chi_{\downarrow}(s_2) &= i \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} + j \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ &+ k \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ &= i \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + j \begin{pmatrix} -i \\ 0 \end{pmatrix} + k \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \end{pmatrix}.\end{aligned}$$

Тепер

$$\begin{aligned}\hat{s}_1 \hat{s}_2 \chi_{\uparrow}(s_1) \chi_{\downarrow}(s_2) &= \frac{\hbar^2}{4} \left[ 2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right] \\ &= \frac{\hbar^2}{4} [2\chi_{\downarrow}(s_1)\chi_{\uparrow}(s_2) - \chi_{\uparrow}(s_1)\chi_{\downarrow}(s_2)].\end{aligned}$$

Аналогічно

$$\begin{aligned}\hat{s}_1 \hat{s}_2 \chi_{\downarrow}(s_1) \chi_{\uparrow}(s_2) &= \frac{\hbar^2}{4} \left[ 2 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right] \\ &= \frac{\hbar^2}{4} [2\chi_{\uparrow}(s_1)\chi_{\downarrow}(s_2) - \chi_{\downarrow}(s_1)\chi_{\uparrow}(s_2)].\end{aligned}$$

Збираючи отримані вирази разом, знаходимо

$$\begin{aligned}\hat{S}^2 \chi^a(s_1, s_2) &= \frac{\hbar^2}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{3}{2} \chi_{\uparrow}(s_1) \chi_{\downarrow}(s_2) - \frac{3}{2} \chi_{\downarrow}(s_1) \chi_{\uparrow}(s_2) \right. \\ &+ \frac{1}{2} [2\chi_{\downarrow}(s_1) \chi_{\uparrow}(s_2) - \chi_{\uparrow}(s_1) \chi_{\downarrow}(s_2)] \\ &\left. - \frac{1}{2} [2\chi_{\uparrow}(s_1) \chi_{\downarrow}(s_2) - \chi_{\downarrow}(s_1) \chi_{\uparrow}(s_2)] \right\} = 0.\end{aligned}$$

Отже, ми отримали, що

$$\hat{S}^2 \chi^a(s_1, s_2) = 0,$$

$$\hat{S}^z \chi^a(s_1, s_2) = 0.$$

Це означає, що  $\chi^a(s_1, s_2)$  є власною функцією оператора квадрата повного спіну і його проекції з власними значеннями, рівними нулеві. Таким чином, повний спін системи двох електронів, яку описує антисиметричний спінор  $\chi^a(s_1, s_2)$ , дорівнює нулеві. У цьому випадку говорять про систему двох електронів із протилежно напрямленими спінами.

Застосуємо для обчислення енергії системи теорію збурень, вибираючи в ролі оператора збурення енергію міжелектронної взаємодії:

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + \dots,$$

де нульове наближення

$$\begin{aligned} E^{(0)} &= \langle \hat{H}_0(1) + \hat{H}_0(2) \rangle \\ &= \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \sum_{s_1} \sum_{s_2} \psi^*(x_1, x_2) [\hat{H}_0(1) + \hat{H}_0(2)] \psi(x_1, x_2) \\ &= 2 \int d\mathbf{r}_1 \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1) \hat{H}_0(1) \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1) = 2 \langle H_0(1) \rangle = 2E_{1s} = 2 \left( -\frac{Ze^2}{2a} \right). \end{aligned}$$

Поправка

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle \hat{V} \rangle = \int dx_1 \int dx_2 \psi^+(x_1, x_2) \frac{e^2}{r} \psi(x_1, x_2) \\ &= \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \varphi_{1s}^2(\mathbf{r}_1) \varphi_{1s}^2(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \end{aligned}$$

Розкладемо енергію кулонівської взаємодії між електронами в ряд Фур'є:

$$\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} \frac{4\pi e^2}{q^2}.$$

Тепер

$$E^{(1)} = \sum_{\mathbf{q}} \frac{4\pi e^2}{q^2 V} |\rho_{1s}(\mathbf{q})|^2,$$

де коефіцієнт Фур'є електронної густини

$$\rho_{1s}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\pi a^3} \int d\mathbf{r} e^{-2r/a} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}.$$

Інтеграл у виразі для  $\rho_{1s}(q)$  легко обчислити:

$$\begin{aligned}\rho_{1s}(q) &= \frac{1}{\pi a^3} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^\infty r^2 e^{-2r/a} e^{iqr \cos \theta} dr \\ &= \frac{1}{\pi a^3} \int_0^\infty \frac{4\pi r}{q} e^{-2r/a} \sin qr dr = \frac{4}{qa^3} \operatorname{Im} \int_0^\infty r e^{iqr - 2r/a} dr \\ &= \frac{4}{qa^3} \operatorname{Im} \frac{1}{(iq - 2/a)^2} = \frac{q_0^4}{(q^2 + q_0^2)^2},\end{aligned}$$

де  $q_0 = 2/a$ . Отже, після переходу від підсумовування за  $q$  до інтегрування енергія

$$E^{(1)} = \frac{4\pi e^2}{V} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{q} \frac{1}{q^2} |\rho_{1s}(q)|^2 = \frac{2^9 e^2}{\pi a^8} I,$$

де

$$\begin{aligned}I &= \int_0^\infty \frac{dq}{(q^2 + q_0^2)^4} = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty \frac{dq}{(q^2 + \xi)^4} = -\frac{1}{12} \left( \frac{d}{d\xi} \right)^3 \int_{-\infty}^\infty \frac{dq}{q^2 + \xi} \\ &= -\frac{1}{12} \left( \frac{d}{d\xi} \right)^3 \frac{\pi}{\sqrt{\xi}} = \frac{5\pi a^7}{2^{12}},\end{aligned}$$

тут уведено проміжне позначення  $\xi = q_0^2$ . Таким чином, поправка

$$E^{(1)} = \frac{5}{8} \frac{e^2}{a}.$$

Повна енергія основного стану

$$E = -2 \frac{Z^2 e^2}{2a_B} + \frac{5}{8} \frac{Z e^2}{a_B}.$$

Знайдемо енергію йонізації

$$J = E_{1s} - E,$$

яку вимірюють експериментально. В атомних одиницях

$$J^* = J \left/ \frac{e^2}{a_B} \right. = -\frac{Z^2}{2} - \left( -Z^2 + \frac{5}{8} Z \right) = \frac{Z^2}{2} - \frac{5}{8} Z.$$



Таким чином, розраховане значення енергії йонізації

$$J^* = \frac{3}{4},$$

а експериментально вимірює значення

$$J_{\text{exp}}^* \simeq 0.9.$$

Абсолютне значення поправки  $E^{(1)}$  не є малою величиною в порівнянні з нульовим наближенням енергії. Це означає, що від стандартної теорії збурень не можна очікувати кількісних результатів. Тому доцільно застосувати до нашої задачі варіаційний принцип. В ролі одноелектронної функції візьмемо хвильову функцію основного стану з водневої задачі, але з деяким ефективним зарядом ядра  $Z^*$ :

$$\varphi_{1s}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}, \quad a = \frac{a_B}{Z^*}.$$

Величину  $Z^*$  знайдемо з умови мінімуму енергії

$$E = \langle \hat{H} \rangle = \langle \hat{H}_0(1) \rangle + \langle \hat{H}_0(2) \rangle + \langle \hat{V} \rangle.$$

Середнє значення

$$\langle H_0(1) \rangle = \left\langle -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 \right\rangle - Z \left\langle \frac{e^2}{r} \right\rangle,$$

розрахуємо, використовуючи результати прикладу 1 до §37:

$$\langle \hat{H}_0(1) \rangle = \frac{\hbar^2}{2ma^2} - Z \frac{e^2}{a}.$$

Очевидно також, що  $\langle \hat{H}_0(2) \rangle = \langle \hat{H}_0(1) \rangle$ . Середнє значення енергії міжелектронної взаємодії ми щойно обчислили:

$$\langle \hat{V} \rangle = \frac{5}{8} \frac{e^2}{a}.$$

Тепер, як функція варіаційного параметра  $Z^*$ , повна енергія

$$E = E(Z^*) = 2 \left( \frac{\hbar^2}{2ma^2} - Z \frac{e^2}{a} \right) + \frac{5}{8} \frac{e^2}{a} = \frac{e^2}{a_B} \left\{ Z^{*2} - 2ZZ^* + \frac{5}{8} Z^* \right\}.$$

З умови  $dE(Z^*)/dZ^* = 0$  знаходимо ефективний заряд ядра

$$Z^* = Z - \frac{5}{16}.$$

Друга похідна  $d^2E(Z^*)/dZ^{*2}$  є додатною, тому це значення  $Z^*$  приносить мінімум енергії.

Отже, ефективний заряд є меншим, ніж справжній. Це означає, що один електрон екранує заряд ядра для другого, зменшуючи його на  $5/16$ . Тепер повна енергія

$$E = -\frac{e^2}{a_B} Z^{*2}$$

або

$$E = -\frac{e^2}{a_B} \left( Z - \frac{5}{16} \right)^2 = -\frac{e^2 Z^2}{a_B} + \frac{e^2 5}{a_B 8} Z - \frac{e^2}{a_B} \left( \frac{5}{16} \right)^2.$$

Звідси видно, що варіаційний принцип понижує енергію на величину останнього доданка. У результаті розрахована енергія йонізації ліпше узгоджується з експериментальним значенням:

$$J^* = \frac{Z^2}{2} - \frac{5}{8} Z + \left( \frac{5}{16} \right)^2 = \frac{3}{4} + \frac{25}{256} = 0.847656.$$

Перейдемо тепер до вивчення збуджених станів. Розглянемо найнижчий збуджений стан з електронною конфігурацією  $1s2s$ , коли один з електронів перебуває в  $|1s\rangle$ -стані, а другий — у  $|2s\rangle$ -стані. Координатні хвильові функції:

$$\varphi_{1s}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a},$$

$$\varphi_{2s}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}} \left( 1 - \frac{r}{2a} \right) e^{-r/2a}.$$

Відповідні значення енергії:

$$E_{1s} = -\frac{Z^2 e^2}{2a_B}, \quad E_{2s} = -\frac{Z^2 e^2}{8a_B}.$$

Тепер ми маємо змогу утворити як симетричну, так і антисиметричну координатну частину хвильової функції системи:

$$\varphi^s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_2) + \varphi_{1s}(\mathbf{r}_2)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_1)],$$

$$\varphi^a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_2) - \varphi_{1s}(\mathbf{r}_2)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_1)].$$

У першому випадку

$$\psi(x_1, x_2) = \chi^a(s_1, s_2)\varphi^s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2),$$

причому антисиметрична спінова функція

$$\chi^a(s_1, s_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_{\uparrow}(s_1)\chi_{\downarrow}(s_2) - \chi_{\uparrow}(s_2)\chi_{\downarrow}(s_1)]$$

описує стан з нульовим спіном. У другому випадку хвильова функція системи

$$\psi(x_1, x_2) = \chi^s(s_1, s_2)\varphi^a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2),$$

де симетричну спінову функцію можна утворити трьома способами:

$$\chi_1^s(s_1, s_2) = \chi_{\uparrow}(s_1)\chi_{\uparrow}(s_2),$$

$$\chi_2^s(s_1, s_2) = \chi_{\downarrow}(s_1)\chi_{\downarrow}(s_2),$$

$$\chi_3^s(s_1, s_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_{\uparrow}(s_1)\chi_{\downarrow}(s_2) + \chi_{\uparrow}(s_2)\chi_{\downarrow}(s_1)].$$

Подіємо на ці функції оператором  $\hat{S}^z$ . Прості, аналогічні до попередніх, обчислення дають:

$$\hat{S}^z \chi_1^s(s_1, s_2) = \hbar \chi_1^s(s_1, s_2),$$

$$\hat{S}^z \chi_2^s(s_1, s_2) = -\hbar \chi_2^s(s_1, s_2),$$

$$\hat{S}^z \chi_3^s(s_1, s_2) = 0.$$

Знайдемо результат дії квадрата оператора спіну на функції  $\chi_k^s(s_1, s_2)$ ,  $k = 1, 2, 3$ :

$$\begin{aligned}\hat{S}^2 \chi_1^s(s_1, s_2) &= \left( \frac{3}{2} \hbar^2 + 2\hat{s}_1 \hat{s}_2 \right) \chi_1^s(s_1, s_2) \\ &= \frac{3}{2} \hbar^2 \chi_{\uparrow}(s_1) \chi_{\uparrow}(s_2) + 2\hat{s}_1 \chi_{\uparrow}(s_1) \hat{s}_2 \chi_{\uparrow}(s_1) \\ &= \frac{3}{2} \hbar^2 \chi_{\uparrow}(s_1) \chi_{\uparrow}(s_2) + \frac{\hbar^2}{2} \chi_{\uparrow}(s_1) \chi_{\uparrow}(s_2) = 2\hbar^2 \chi_{\uparrow}(s_1) \chi_{\uparrow}(s_2).\end{aligned}$$

Звідси маємо, що власне значення квадрата оператора спіну дорівнює  $\hbar^2 s(s+1)$ ,  $s = 1$ . Отже, хвильова функція  $\chi_1^s(s_1, s_2)$  описує стан системи, спін якої дорівнює одиниці. Цей самий результат отримуємо і для функцій  $\chi_2^s(s_1, s_2)$  та  $\chi_3^s(s_1, s_2)$ . Число спінових функцій дорівнює  $2s+1 = 3$  — маємо триплетний стан. Коли спін  $s = 0$ , маємо синглетний стан:  $2s+1 = 1$ .

Переходимо до обчислення енергії з цими функціями нульового наближення. Для цього розрахуємо середнє значення гамільтоніана. Ми опускаємо деталі цих простих перетворень, оскільки вони подібні до тих, які ми мали для основного стану. Отже,

$$E = \langle H \rangle = \langle H_0(1) \rangle + \langle H_0(2) \rangle + \langle \hat{V} \rangle = E_{1s} + E_{2s} + K \pm A,$$

де верхній знак “+” стосується синглетного стану, а нижній знак “-” — триплетного. Тут

$$K = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 |\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)|^2 |\varphi_{2s}(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

є так званий кулонівський інтеграл, який має простий зміст енергії електростатичної взаємодії двох просторово розподілених електронних хмар із густинами зарядів  $\rho_{1s}(\mathbf{r}) = e|\varphi_{1s}(\mathbf{r})|^2$  та  $\rho_{2s}(\mathbf{r}) = e|\varphi_{2s}(\mathbf{r})|^2$ :

$$K = \iint \frac{\rho_{1s}(\mathbf{r}) \rho_{2s}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'.$$

Величину

$$A = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \varphi_{1s}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{2s}^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_{1s}(\mathbf{r}_2) \varphi_{2s}(\mathbf{r}_1)$$

називають обмінним інтегралом. Вона описує згадувану вище обмінну взаємодію, яка не має класичного аналога і є наслідком тотожності частинок. Обмінний інтеграл є додатною величиною. Це легко показати, якщо скористатись розкладом у ряд Фур'є оператора  $\hat{V}$

$$\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \frac{4\pi e^2}{q^2} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}$$

і записати обмінний інтеграл у вигляді

$$A = \sum_{\mathbf{q}} \frac{4\pi e^2}{q^2 V} |f_{\mathbf{q}}|^2,$$

де

$$f_{\mathbf{q}} = \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \varphi_{1s}(\mathbf{r}) \varphi_{2s}(\mathbf{r}).$$

Звідси очевидно, що  $A > 0$ . Тому рівень енергії синглетного стану

$$E_{\uparrow\downarrow} = E_{1S} + E_{2S} + K + A$$

лежить вище, ніж рівень триплетного стану

$$E_{\uparrow\uparrow} = E_{1S} + E_{2S} + K - A.$$

Числове значення кулонівського та обмінного інтегралів можна знайти за допомогою методу, яким вище обчислювали поправку  $E^{(1)}$  для основного стану.

Ми розглянули найнижчі збуджені стани. Можна було б розглянути стани  $|1s\rangle$  та  $|2p\rangle$  або будь-які інші. Важливим є те, що система енергетичних рівнів гелію розбивається на два класи: синглетні та триплетні, відповідно до симетрії спінових функцій (див. рис. 63). Без урахування спин-орбітальної взаємодії переходи між цими станами є забороненими, оскільки, внаслідок ортогональності спінових функцій триплетних та синглетних станів,

матричні елементи переходів між ними дорівнюють нулеві. Наприклад,

$$\sum_{s_1} \sum_{s_2} \chi_1^{s+}(s_1, s_2) \chi^a(s_1, s_2) = (1 \ 0) (1 \ 0) \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right\} = 0.$$

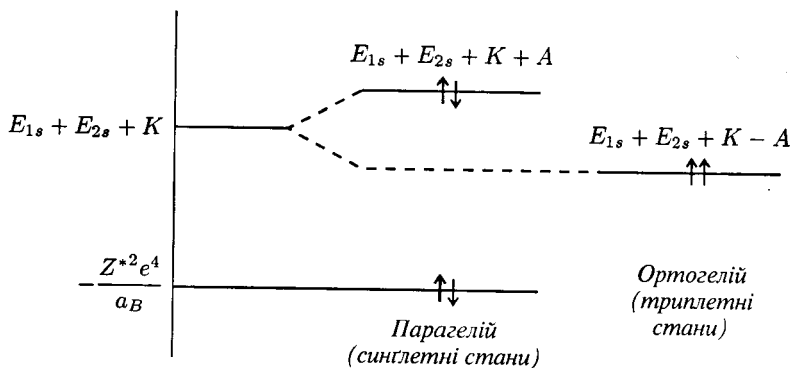


Рис. 63. Енергетичні рівні атома гелію.

Те ж саме отримаємо і для  $\chi_2^s(s_1, s_2)$  та  $\chi_3^s(s_1, s_2)$ . Тому якщо "закинути", наприклад, електронним ударом атом гелію в найнижчий триплетний стан, то він не перейде в основний (синглетний) стан із випромінюванням фотона. Такі переходи стають можливими лише з урахуванням спин-орбітальної взаємодії. Їхня ймовірність дуже мала, і тому атом у цьому стані має великий час життя, до кількох місяців. Таким чином, ми маємо ніби два сорти атомів гелію. Якщо спіни електронів в атомі є антипаралельними (синглетний стан), то його називають парагелієм. Атом у триплетному стані називають ортогелієм. Отже, найнижчий збуджений стан гелію є основним станом ортогелію.

### Відступ.

Чому величина  $A$  має назву обмінного інтеграла?

Припустимо, що електрони в атомі гелію не взаємодіють між собою і в деякий початковий момент часу  $t = 0$  перший електрон знаходиться в стані  $\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)$ , а другий — у стані  $\varphi_{2s}(\mathbf{r}_2)$ . Отже, початковий стан системи двох електронів  $|1\rangle = \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_2)$ , а її повна енергія дорівнює  $E_{1s} + E_{2s}$ . Увімкнемо тепер збурення — міжелектронну взаємодію  $\hat{V} = e^2/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ . Не беручи до уваги всіх інших станів, знайдемо ймовірність переходу системи в стан  $|2\rangle = \varphi_{2s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{1s}(\mathbf{r}_2)$  з тією ж енергією. Отже, тепер перший електрон знаходиться в стані  $\varphi_{2s}(\mathbf{r}_1)$ , а другий — у стані  $\varphi_{1s}(\mathbf{r}_2)$ . Тобто ми шукаємо ймовірність того, що електрони обмінюються станами. Із загальної формули з §47 для амплітуди ймовірності  $C_1 = C_1(t)$ ,  $C_2 = C_2(t)$  перебування системи в станах  $|1\rangle$  та  $|2\rangle$  маємо систему двох рівнянь

$$i\hbar\dot{C}_1 = \tilde{V}_{11}C_1 + \tilde{V}_{12}C_2,$$

$$i\hbar\dot{C}_2 = \tilde{V}_{21}C_1 + \tilde{V}_{22}C_2.$$

Тут матричні елементи оператора збурення  $\hat{V}$  у представленні взаємодії не залежать від часу, оскільки енергії станів  $|1\rangle$  та  $|2\rangle$  збігаються і частота переходу  $\omega_{12} = 0$ :

$$\tilde{V}_{11} = V_{11} = \langle 1|\hat{V}|1\rangle$$

$$= \int \int \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_{2s}(\mathbf{r}_2)\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = K,$$

$$\tilde{V}_{22} = V_{22} = V_{11} = K,$$

$$\tilde{V}_{12} = V_{12} = \langle 1|\hat{V}|2\rangle$$

$$= \int \int \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_{2s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{1s}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = A,$$

$$\tilde{V}_{21} = V_{21} = V_{12} = A.$$

Розв'язок цієї системи рівнянь з урахуванням умови нормування  $|C_1|^2 + |C_2|^2 = 1$ , при початкових умовах  $t = 0$ ,  $C_1 = 1$ ,  $C_2 = 0$  отримується просто і має вигляд:

$$C_1 = e^{-\frac{i}{\hbar} K t} \cos \Omega t,$$

$$C_2 = -i e^{-\frac{i}{\hbar} K t} \sin \Omega t,$$

$$\Omega = A/\hbar.$$

Імовірності перебування електронів у станах  $|1\rangle$ ,  $|2\rangle$  є такими:

$$|C_1|^2 = \cos^2 \Omega t, \quad |C_2|^2 = \sin^2 \Omega t.$$

Ми отримуємо, що ймовірності перебування системи в станах  $|1\rangle$  та  $|2\rangle$  є осцилюючими функціями з частотою, яка визначається обмінним інтегралом  $A$ . Система, що в початковий момент часу є в стані  $|1\rangle$ , через час  $T = \pi/2\Omega$  переходить у стан  $|2\rangle$ . Тобто електрони обмінюються станами з частотою  $A/\hbar$ . Звідси і назва величини  $A$ : обмінний інтеграл. Насправді проведений аналіз не можна сприймати серйозно. Оскільки електрони є тотожними частинками і їх не можна розрізнити, то вони обидва знаходяться в суперпозиційному стані в будь-який момент часу. Це була лише наша чергова спроба зрозуміти принцип суперпозиції, що, як ми знаємо, приводить до парадоксів типу "шредингєрівського кота". Із цими рівняннями ми вже зустрічались, коли обговорювали явище биття (§3, приклад 7) — одну з ілюстрацій принципу суперпозиції. Цікаво тепер повернутись до цього прикладу.

### § 73. Від'ємний йон водню $\text{H}^-$

Від'ємний йон водню є особливим випадком гелієподібних йонів при заряді ядра  $Z = 1$ . Йон  $\text{H}^-$  має лише основний стан з енергією дисоціації приблизно 0.75 eV, збуджені стани відсутні. Виявилось, що саме  $\text{H}^-$  робить непрозорою атмосферу Сонця. Іншими словами, головний внесок у коефіцієнт поглинання світла в неперервному спектрі дає від'ємний йон водню. Енергії йонізації 0.75 eV відповідає температура 8700° K, яка є дещо вищою від температури атмосфери Сонця. Атмосфера Сонця складається переважно з нейтрального водню, атомів та йонів інших елементів є значно менше. Електрони, що вивільняються при йонізації



атомів металів, захоплюються воднем, і утворюються йони  $H^-$ , які в свою чергу, внаслідок фотоефекту, поглинають фотони і йонізуються. Цей процес, в основному, і визначає коефіцієнт неперервного поглинання атмосфери Сонця<sup>4</sup>.

Запишемо вираз для енергії основного стану двоелектронної системи, який ми отримали для атома гелію:

$$E / \frac{e^2}{a_B} = -Z^2 + \frac{5}{8}Z.$$

Енергія йонізації  $J = E_{1s} - E$  при  $Z = 1$ :

$$J / \frac{e^2}{a_B} = \frac{Z^2}{2} - \frac{5}{8}Z = -\frac{1}{8} = -0.125.$$

Отже, енергія йонізації є від'ємною, що означає відсутність зв'язаного стану. Якщо використати результати варіаційного підходу для  $Z = 1$ , то

$$\begin{aligned} J / \frac{e^2}{a_B} &= Z^2 - \frac{Z^2}{2} = \left(Z - \frac{5}{16}\right)^2 - \frac{Z^2}{2} \\ &= \frac{Z^2}{2} - \frac{5}{8}Z + \frac{25}{256} = -\frac{7}{256} \simeq -0.0273437. \end{aligned}$$

Як бачимо, ситуація покращується, але зв'язаного стану цей підхід також не дає.

Подальшого поліпшення результату можна очікувати, якщо взяти складнішу пробну функцію у варіаційному підході. Будемо вважати, що один з електронів рухається в полі ядра з ефективним зарядом  $Z_1$ . Другий електрон, унаслідок екранування пер-

<sup>4</sup> Атмосфера Землі є непрозорою для ультрафіолетових променів з довжиною хвилі  $\lambda < 2900 \text{ \AA}$ . Причиною цього є наявність в атмосфері молекул озону  $O_3$ , коефіцієнт поглинання якого має максимум при  $\lambda \simeq 2500 \text{ \AA}$ . Виявляється, що саме в цій області довжин хвиль спостерігається сильне поглинання органічними сполуками (нуклеїнові кислоти, ароматичні амінокислоти, пептидні зв'язки) електромагнітного випромінювання з максимумом при  $\lambda \simeq 2950 \text{ \AA}$ , яке призводить до руйнування клітин. Таким чином, хоча висота стовпа озону, приведеного до нормальних умов, становить всього  $\sim 0.3 \text{ см}$ , він відіграє виняткову роль у захисті Землі від згубної дії надлишкової ультрафіолетової радіації.

шим електроном, "відчуває" заряд ядра рівним  $Z_2$ . Отже, одноелектронні пробні хвильові функції є такими:

$$\varphi_1(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_1^3}} e^{-r/a_1}, \quad a_1 = a_B/Z_1,$$

$$\varphi_2(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_2^3}} e^{-r/a_2}, \quad a_2 = a_B/Z_2.$$

Величини  $Z_1$ ,  $Z_2$  є варіаційними параметрами. Утворимо симетризовану двоелектронну просторову функцію

$$\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = C[\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) \pm \varphi_1(\mathbf{r}_2)\varphi_2(\mathbf{r}_1)].$$

Функції  $\varphi_1(\mathbf{r})$ ,  $\varphi_2(\mathbf{r})$  є нормованими, але не взаємно ортогональними:

$$S = \int \varphi_1(\mathbf{r})\varphi_2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \left( \frac{2\sqrt{Z_1 Z_2}}{Z_1 + Z_2} \right)^3.$$

Тому постійна  $C$ , що забезпечує нормованість функції  $\varphi$ , має такий вигляд:

$$C = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S^2)}}.$$

Підрахуємо з функцією  $\varphi = \varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  середнє значення повної енергії системи:

$$E = \int \varphi \left( \hat{H}_0(1) + \hat{H}_0(2) + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) \varphi d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2,$$

де гамільтоніан першого і другого електрона відповідно дорівнюють:

$$\hat{H}_0(1) = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1},$$

$$\hat{H}_0(2) = \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_2}.$$

Підстановка явного вигляду функції  $\varphi$  дає

$$E = \frac{H_{11} + H_{22} + K \pm (SH_{12} + SH_{21} + A)}{1 \pm S^2},$$

де

$$H_{11} = \int \varphi_1(\mathbf{r}_1) \hat{H}_0(1) \varphi_1(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1,$$

$$H_{22} = \int \varphi_2(\mathbf{r}_2) \hat{H}_0(2) \varphi_2(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2,$$

$$H_{12} = \int \varphi_1(\mathbf{r}_1) \hat{H}_0(1) \varphi_2(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1,$$

$$H_{21} = \int \varphi_2(\mathbf{r}_1) \hat{H}_0(1) \varphi_1(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1,$$

$$K = \iint \varphi_1^2(\mathbf{r}_1) \varphi_2^2(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2,$$

$$A = \iint \varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_1) \varphi_1(\mathbf{r}_2) \varphi_2(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.$$

Усі ці величини розраховуємо тими ж методами, що й у попередньому параграфі. Ми опустимо деталі цих нескладних розрахунків і наведемо результати:

$$H_{11} = \frac{e^2}{a_B} \left( \frac{Z_1^2}{2} - Z Z_1 \right),$$

$$H_{22} = \frac{e^2}{a_B} \left( \frac{Z_2^2}{2} - Z Z_2 \right),$$

$$H_{12} = H_{21} = \frac{e^2}{2a_B} S [Z_1 Z_2 - Z(Z_1 + Z_2)].$$

Кулонівський інтеграл

$$K = \sum_{\mathbf{q}} \frac{4\pi e^2}{V q^2} \rho_1(\mathbf{q}) \rho_2(-\mathbf{q}),$$

де

$$\rho_1(\mathbf{q}) = \int \varphi_1^2(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \frac{q_1^4}{(q^2 + q_1^2)^2},$$

$$q_1 = 2/a_1,$$

$$\rho_2(q) = \int \varphi_2^2(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \frac{q_2^4}{(q^2 + q_2^2)^2},$$

$$q_2 = 2/a_2.$$

Перехід від підсумовування за  $\mathbf{q}$  до інтегрування й обчислення отриманого інтеграла приводять до такого виразу:

$$K = \frac{e^2}{a_B} \frac{Z_1 Z_2}{Z_1 + Z_2} \left[ 1 + \frac{Z_1 Z_2}{(Z_1 + Z_2)^2} \right].$$

Аналогічно обмінний інтеграл

$$A = \sum_{\mathbf{q}} \frac{4\pi e^2}{V q^2} |\rho(\mathbf{q})|^2,$$

де

$$\rho(q) = \int \varphi_1(\mathbf{r}) \varphi_2(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = S \frac{q_0^4}{(q^2 + q_0^2)^2},$$

$$q_0 = \left( \frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} \right).$$

Після обчислень маємо:

$$A = \frac{5}{16} (Z_1 + Z_2) S^2 \frac{e^2}{a_B}.$$

Якщо  $Z_1 = Z_2$ , то  $K = A = 5e^2 Z_1 / 8a_B$  — результат попереднього параграфу.

Тепер для енергії отримуємо

$$E / \frac{e^2}{a_B} = \frac{1}{1 \pm S^2} \left\{ \frac{Z_1^2}{2} - Z Z_1 + \frac{Z_2^2}{2} - Z Z_2 + \frac{Z_1 Z_2}{Z_1 + Z_2} \right. \\ \left. \times \left[ 1 + \frac{Z_1 Z_2}{(Z_1 + Z_2)^2} \right] \pm S^2 \left[ Z_1 Z_2 - Z(Z_1 + Z_2) + \frac{5}{16} (Z_1 + Z_2) \right] \right\}.$$

Неважко зауважити, що вираз у фігурних дужках, перед яким стоїть знак “ $\pm$ ”, для фізичних значень  $Z_1$  і  $Z_2$  є від’ємним. Тому нижчі значення енергії отримуються, якщо брати верхній знак “+”. Тобто хвильова функція  $\varphi$  є симетричною і безвузловою, як і повинно бути для основного стану.

Якщо знайдений вираз для енергій застосувати до атома гелію  $Z = 2$ , то мінімум енергії  $E = -2.84766e^2/a_B$  одержуємо при  $Z_1 = Z_2 = 2 - 5/16 = 1.6875$ . Тобто ми отримуємо результати попереднього параграфа.

Для від’ємного йона водню, коли  $Z = 1$ , чисельний розрахунок показує, що енергія  $E$  як функція параметрів  $Z_1, Z_2$  досягає мінімального значення при  $Z_1 = 1.039230, Z_2 = 0.283221$  (або навпаки) і дорівнює

$$E / \frac{e^2}{a_B} = -0.513303.$$

Енергія йонізації

$$J / \frac{e^2}{a_B} = 0.013303,$$

або

$$J \simeq 0.36 \text{ eV}.$$

Отже, двопараметрична хвильова функція  $\varphi$  дає зв’язаний стан, хоча точність отриманого значення енергії зв’язку є недостатньою. Цікаво, що один із ефективних зарядів  $Z_1$  фактично не відрізняється від заряду ядра  $Z = 1$ , а другий —  $Z_2$  є значно меншим від одиниці. Саме цей другий ефективний заряд і визначає розміри від’ємного йона водню  $H^-$ :

$$a_2 = \frac{a_B}{Z_2} = 1.8678 \text{ \AA}.$$

Такий великий діаметр  $\sim 3.7 \text{ \AA}$  “орбіти” електрона в  $H^-$  дає змогу пояснити крихкість “наводненого” металу. Справді, утворення атомами водню та вільними електронами металу комплексів  $H^-$  призводить, унаслідок їхніх великих розмірів, до значних локальних механічних напружень, що зменшує міцність матеріалів.

## § 74. Метод Хартрі-Фока

Метод розв'язку рівняння Шредингера для атома гелію, який ми розглянули у попередньому параграфі, ґрунтувався на теорії збурень. Варіаційний принцип, як ми бачили, дає значно ліпші результати, ніж звичайна теорія збурень. При цьому виявилось, що електрони в основному стані рухаються в полі ядра з ефективним зарядом  $Z^* = Z - 5/16$ . Іншими словами, для обраного електрона заряд ядра екранується іншим електроном, у результаті кожен з них рухається в деякому ефективному полі. Екранування залежить від стану електрона, а стан електрона в свою чергу — від ефективного заряду (самоузгоджене поле). При розгляді атома з більшим числом електронів, ніж два, маємо аналогічну ситуацію. Можна вважати, що кожний з електронів рухається в ефективному полі, яке створене всіма частинками системи. Стан цього поля, тобто його значення, залежить від того стану, у якому знаходяться електрони. Отже, ми маємо справу з самоузгодженим полем, що формується електронами, стани яких своєю чергою залежать від цього поля. Такий підхід самоузгодженого поля до вивчення багаточастинкових систем запропонували англійський фізик-теоретик Д. Р. Хартрі (1897–1958) та російський фізик-теоретик В. А. Фок (1898–1974).

Маючи на увазі застосування варіаційного принципу, зобразимо пробну хвильову функцію системи  $N$  тотожних частинок у вигляді відповідним чином симетризованого добутку одночастинкових функцій  $\psi_f(x)$ :

$$\psi(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{f_1}(x_1) & \psi_{f_1}(x_2) & \dots & \psi_{f_1}(x_N) \\ \psi_{f_2}(x_1) & \psi_{f_2}(x_2) & \dots & \psi_{f_2}(x_N) \\ \dots & \dots & \ddots & \dots \\ \psi_{f_N}(x_1) & \psi_{f_N}(x_2) & \dots & \psi_{f_N}(x_N) \end{vmatrix} \pm$$

Знак “+” береться для багатобозонної системи, а знак “—” для багатоферміонної. Ми не будемо враховувати можливість бозе-конденсації і вважатимемо, що всі індекси одночастинкових станів різні. Одночастинкові функції є невідомими, і їх необхідно знайти з умови мінімуму енергії.

Перш ніж переходити до обчислень, зауважимо, що зображення хвильової функції системи у вигляді симетризованого добутку одночастинкових функцій є нашим припущенням. Зрозуміло, що точна функція повинна мати складніший вигляд і брати до уваги так звані міжчастинкові кореляції. Наприклад, виписану вище функцію можна домножити на фактор, який зображається добутком двочастинкових функцій  $\varphi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ , що описують кореляцію пари частинок із номерами  $i$  та  $j$ . Так само враховуються три-, чотири-, ...,  $N$ -частинкові кореляції. Нашим завданням є демонстрація суті самого методу Хартрі-Фока, тому ефектів міжчастинкових кореляцій урахувувати не будемо. Крім цього, накладемо на одночастинкові функції умови ортонормованості. Це також спростить наші викладки. Нарешті, з тих самих міркувань ми розглянемо випадок двочастинкової системи, покладаючи  $N=2$ .

Отже, нехай гамільтоніан системи

$$\hat{H} = \hat{H}_0(1) + \hat{H}_0(2) + \hat{V},$$

де  $\hat{H}_0(1)$ ,  $\hat{H}_0(2)$  — оператори Гамільтона першої та другої частинок, а оператор  $\hat{V} = V(1, 2)$  описує взаємодію між ними. Індексами 1, 2 скорочено позначені просторові координати частинок і спінові змінні:  $x_1$ ,  $x_2$ .

Хвильова функція системи має вигляд

$$\psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{f_1}(x_1) \psi_{f_2}(x_2) \pm \psi_{f_1}(x_2) \psi_{f_2}(x_1) \},$$

де  $\psi_f(x)$  є варіаційними пробними функціями. Нехай ці функції є ортонормованими:

$$\int \psi_{f_1}^*(x) \psi_{f_1}(x) dx = 1,$$

$$\int \psi_{f_2}^*(x) \psi_{f_2}(x) dx = 1,$$

$$\int \psi_{f_1}^*(x) \psi_{f_2}(x) dx = 0.$$

Обчислимо середнє значення гамільтоніана

$$\langle \hat{H} \rangle = \int dx_1 \int dx_2 \psi^*(x_1, x_2) \hat{H} \psi(x_1, x_2).$$

Підставляючи явний вираз для  $\psi(x_1, x_2)$ , знаходимо

$$\begin{aligned} \langle H \rangle = & \int dx_1 \psi_{f_1}^*(x_1) \hat{H}_0(1) \psi_{f_1}(x_1) + \int dx_2 \psi_{f_2}^*(x_2) \hat{H}_0(2) \psi_{f_2}(x_2) \\ & + \int dx_1 \int dx_2 \psi_{f_1}^*(x_1) \psi_{f_2}^*(x_2) \hat{V} \psi_{f_1}(x_1) \psi_{f_2}(x_2) \\ & \pm \int dx_1 \int dx_2 \psi_{f_1}^*(x_1) \psi_{f_2}^*(x_2) \hat{V} \psi_{f_1}(x_2) \psi_{f_2}(x_1). \end{aligned}$$

Далі діємо за тим самим рецептом, що і в §46, де розглядався варіаційний принцип. Знайдемо варіацію  $\delta \langle H \rangle$  середнього значення гамільтоніана, замінюючи  $\psi_f$  і  $\psi_f^*$  на  $\psi_f + \delta \psi_f$  та  $\psi_f^* + \delta \psi_f^*$ , і прирівнюємо її до нуля:

$$\delta \langle H \rangle = 0.$$

Звідси отримаємо рівняння для невідомих хвильових функцій  $\psi_f$  за умови їхньої ортонормованості. Щоб зняти ці додаткові умови, від  $\delta \langle H \rangle$  відніmemo варіації умов нормування, помножені на відповідні множники Лагранжа. Прирівнюючи до нуля множники при незалежних варіаціях  $\delta \psi_{f_1}^*$  та  $\delta \psi_{f_2}^*$ , знаходимо систему двох рівнянь Хартрі-Фока:

$$[\hat{H}_0(1) - E_{f_1}] \psi_{f_1}(x_1) + V_{f_2 f_2}(1) \psi_{f_1}(x_1) \pm V_{f_2 f_1}(1) \psi_{f_2}(x_1) = 0,$$

$$[\hat{H}_0(2) - E_{f_2}] \psi_{f_2}(x_2) + V_{f_1 f_1}(2) \psi_{f_2}(x_2) \pm V_{f_1 f_2}(2) \psi_{f_1}(x_2) = 0,$$

$$V_{f f'}(2) = \int dx_1 \psi_f^*(x_1) V(1, 2) \psi_{f'}(x_1),$$

де  $E_{f_1}$ ,  $E_{f_2}$  — множники Лагранжа. Якщо ж прирівняти до нуля множники біля незалежних варіацій  $\delta \psi_{f_1}$ ,  $\delta \psi_{f_2}$ , то ми отримаємо систему рівнянь для спряжених функцій  $\psi_{f_1}^*$ ,  $\psi_{f_2}^*$ . Ортогональність отриманих функцій забезпечуємо добре відомою стандартною процедурою ортогоналізації, яку ми використовували в §9.

З'ясуємо зміст величин  $E_{f_1}$ ,  $E_{f_2}$ . Для цього обчислимо енергію  $J_{f_1}$  відриву з системи частинки із стану  $\psi_{f_1}$  і назовемо її енергією йонізації. До йонізації енергія системи дорівнює  $\langle \hat{H} \rangle$ , а після йонізації

$$E_{f_2}^{(0)} = \int \psi_{f_2}^*(x_2) \hat{H}(2) \psi_{f_2}(x_2) dx_2.$$



Таким чином,

$$J_{f_1} = E_{f_2}^{(0)} - \langle \hat{H} \rangle.$$

Тепер перше рівняння системи Хартрі-Фока помножимо на  $\psi_{f_1}^*(x_1)$  і проінтегруємо за  $x_1$ :

$$E_{f_1}^{(0)} - E_{f_1} + \int dx_1 \int dx_2 \psi_{f_1}^*(x_1) \psi_{f_2}^*(x_2) V(1, 2) \psi_{f_2}(x_2) \psi_{f_1}(x_1) \\ \pm \int dx_1 \int dx_2 \psi_{f_1}^*(x_1) \psi_{f_2}^*(x_2) V(1, 2) \psi_{f_1}(x_2) \psi_{f_2}(x_1) = 0.$$

Отриманий вираз можна записати через середнє значення гамільтоніана:

$$\langle \hat{H} \rangle - E_{f_2}^{(0)} = E_{f_1}.$$

Звідси знаходимо, що

$$-E_{f_1} = J_{f_1}.$$

Отже, зміст множників Лагранжа  $E_f$  полягає в тому, що вони дорівнюють з оберненим знаком енергії йонізації частинки зі стану  $\psi_f$  (теорема Купмана).

Рівняння Хартрі-Фока розв'язують таким чином. Спочатку вибираємо “будь-як” ортонормовані пробні функції  $\psi_{f_1}^{(0)}$  та  $\psi_{f_2}^{(0)}$  і обчислюємо матричні елементи  $V_{ff'}$ . Маючи ці нульові наближення величин  $V_{ff'}$ , підставляємо їх у рівняння, з яких знаходимо хвильові функції  $\psi_{f_1}^{(1)}$ ,  $\psi_{f_2}^{(1)}$  в першому наближенні. Далі виконуємо процедуру ортогоналізації знайдених функцій. Після цього процес повторюємо: обчислюємо матричні елементи  $V_{ff'}$  у першому наближенні, а з їхньою допомогою з рівнянь знаходимо хвильові функції в другому наближенні. Цей ітераційний процес продовжуємо, поки різниця між сусідніми наближеннями не стане меншою від наперед заданої величини. Тобто до повного узгодження хвильових функцій  $\psi_{f_1}$ ,  $\psi_{f_2}$  з полем  $V_{ff'}$ , яке само залежить від них. Звідси і назва “метод самоузгодженого поля”.

Метод Хартрі-Фока дає змогу знайти розв'язки рівняння Шредингера для таких систем, як атоми, молекули, у тому числі і для таких складних, як білкові, а також твердих тіл. Саме цим методом розраховані хвильові функції практично всіх атомів періодичної системи елементів. Сучасні комп'ютери значно збільшують можливості методу Хартрі-Фока.

## § 75. Метод Томаса–Фермі

Якщо атом має багато електронів, то обчислення за методом Хартрі–Фока стають громіздкими і вимагають застосування потужних комп'ютерів. Існує інший наближений метод для багатоелектронних атомів, що ґрунтується на так званій статистичній моделі атома, яку запропонували в 1927–1928 роках Л. Томас і Е. Фермі (модель Томаса–Фермі).

У цій моделі вважається, що, внаслідок “багаточастинковості” задачі та принципу Паулі, електрони знаходяться в станах з великими квантовими числами і отже, для опису такої системи можна застосувати квазікласичний підхід. Нехай ми маємо систему з  $N$  електронів, стан кожного з яких характеризується квантовими числами  $f = (\mathbf{p}, \sigma)$ , де  $\mathbf{p}$  — імпульс електрона,  $\sigma$  — проекція спіну на виділений напрямок.

З умов квантування Бора–Зоммерфельда маємо, що кількість зайнятих  $N$  електронами станів дорівнює відношенню фазового об'єму до елементарного об'єму  $h^3 = (2\pi\hbar)^3$ . Фазовий об'єм у свою чергу дорівнює добутку об'єму конфігураційного простору  $V$  на об'єм імпульсного простору  $4\pi p_F^3/3$ , де  $p_F$  — максимальне значення імпульсу, яке може мати електрон (імпульс Фермі), і на кількість спінових станів, тобто на 2, оскільки спин електрона дорівнює  $1/2$ . Таким чином,

$$N = \frac{2V4\pi p_F^3/3}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Звідси знаходимо хвильовий вектор Фермі  $k_F = p_F/\hbar$ :

$$k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3},$$

де

$$\rho = \frac{N}{V}$$

— густина частинок. Запишемо повну енергію для електрона, який має максимальне значення імпульсу:

$$\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} + e\Phi = E,$$

або

$$\frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2\rho)^{2/3} + e\Phi = E,$$

де  $\Phi = \Phi(r)$  — самоузгоджений потенціал, що створений у точці знаходження електрона всіма іншими частинками системи. Енергія  $E$  повинна бути постійною величиною, інакше відбувався б перерозподіл електронів у точку  $r$ , де енергія є мінімальною. Вважаємо, що такий перерозподіл відбувся і отже,  $E = \text{const}$  для всіх точок простору. Крім того, енергія повинна бути від'ємною. В іншому випадку ми мали б незв'язаний стан електронів. Таким чином, величина  $k_F$  залежить від  $r$ , і ця залежність є такою, щоб забезпечити умову  $E = \text{const}$ . Звідси випливає, що і густина електронів  $\rho$  є функцією радіус-вектора,  $\rho = \rho(r)$ . Уведемо величину  $\Phi_0$ ,

$$e\Phi_0 = E,$$

і запишемо наше рівняння так:

$$\frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2\rho)^{2/3} = |e|(\Phi - \Phi_0).$$

Нагадаємо, що заряд електрона  $e = -|e|$ . Визначимо радіус атома  $R$  з умови  $\rho = 0$ , тобто з рівняння  $\Phi(R) = \Phi_0$ . Якщо атом є нейтральним, а розподіл густини електронів є сферично-симетричним, то така система не створює зовнішнього поля і  $\Phi_0 = 0$ . Для йонів із зарядом  $Q$   $\Phi_0 = Q/r$  при  $r > R$ . І отже, умова для знаходження розмірів йона є такою :

$$\Phi(R) = \frac{Q}{R}.$$

Надалі ми будемо розглядати нейтральний атом, коли  $\Phi_0 = 0$ . Самоузгоджений потенціал  $\Phi$ , що створюється атомними електронами з густиною  $\rho$  і ядром, заряд якого дорівнює  $Z|e|$ , повинен задовольняти рівняння Пуассона

$$\Delta\Phi = -4\pi e\rho$$

з граничною умовою  $\Phi = Z|e|/r$ ,  $r \rightarrow 0$ . Ми отримали систему двох рівнянь, які дозволяють визначити густину електронів  $\rho$  і самоузгоджений потенціал  $\Phi$ . З вихідного рівняння

$$\frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2\rho)^{2/3} + e\Phi = 0$$

знаходимо

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m|e|\Phi}{\hbar^2} \right)^{3/2},$$

яке підставляємо в рівняння Пуассона:

$$\Delta\Phi = -4\pi e \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m|e|\Phi}{\hbar^2} \right)^{3/2}.$$

Уведемо до розгляду функцію  $\chi = \chi(r)$  співвідношенням

$$\Phi = \frac{Z|e|\chi}{r}$$

з граничною умовою  $\chi(0) = 1$ . Тепер наше рівняння має вигляд:

$$\frac{Z|e|}{r} \frac{d^2\chi}{dr^2} = \frac{4\pi|e|}{3\pi^2} \left( \frac{2me^2 Z \chi}{\hbar^2 r} \right)^{3/2}.$$

Уведемо безрозмірну змінну  $x = r/r_0$ , де  $r_0$  — характерна для цієї задачі довжина, і отримаємо:

$$\frac{Z}{xr_0^3} \chi'' = \frac{4\pi}{3\pi^2} \left( \frac{2me^2 Z}{\hbar^2 r_0 x} \right)^{3/2} \chi^{3/2}.$$

Виберемо довжину  $r_0$  такою, щоб усі константи з рівняння “випали”:

$$\frac{Z}{r_0^3} = \frac{4\pi}{3\pi^2} \left( \frac{2me^2 Z}{\hbar^2 r_0} \right)^{3/2}$$

або

$$r_0 = a_B Z^{-1/3} \frac{1}{2} \left( \frac{3\pi}{4} \right)^{2/3},$$

$$r_0 = \frac{0.885 a_B}{Z^{1/3}}.$$

Тепер рівняння для функції  $\chi$  в безрозмірених змінних має простий вигляд:

$$\sqrt{x} \chi'' = \chi^{3/2}.$$

Отже, характерний масштаб довжини  $r_0 \sim Z^{-1/3}$ , і тому для атомів з більшим зарядом  $Z$  відповідні події відбуваються на відстанях, ближчих до ядра.

Повернемось до рівняння. Неважко зауважити, що воно має точний розв'язок  $\chi(x) = 144/x^3$ , який, однак, не задовольняє граничну умову  $\chi(0) = 1$ . Тому цей розв'язок визначає лише асимптотичну поведінку густини електронів і самоузгодженого потенціалу при  $x \rightarrow \infty$ . Рівняння для  $\chi$  розв'язується чисельними методами, його розв'язок зображено на рис. 64, там же подано графік функції  $\chi'(x)$ . При малих значеннях  $x$

$$\chi(x) = 1 - 1.58807x + \frac{4}{3}x^{3/2} + \dots$$

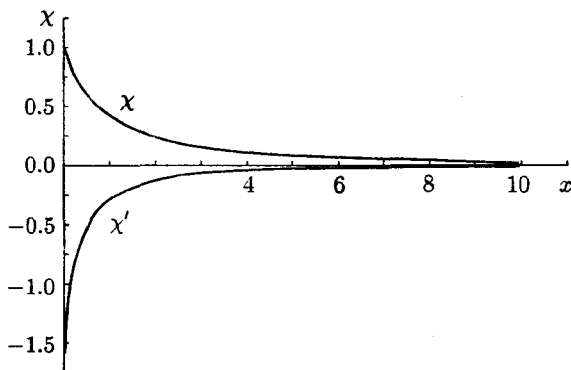


Рис. 64. Функція  $\chi$  та її перша похідна  $\chi'(x)$ .

Модель Томаса–Фермі якісно описує залежність густини електронів від відстані  $r$  з максимумом у точці  $r^* \simeq r_0$ . Причому цікаво відзначити, що

$$\int_0^\infty 4\pi\rho r^2 dr = Z \int_0^\infty \sqrt{x}\chi^{3/2} dx = Z \int_0^\infty x\chi'' dx$$

й інтегрування частинами дає

$$\int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho dr = Z.$$

Тобто повний заряд електронів атома, як і повинно бути, дорівнює зарядові ядра  $Z$ . Однак ця модель дає безмежне значення “радіуса” атома  $R$ , оскільки функція  $\chi$  обертається в нуль лише при  $r \rightarrow \infty$ . Розподіл електронної густини  $4\pi r^2 \rho = Z\sqrt{x}\chi^{3/2}/r_0$  зображено на рис. 65.

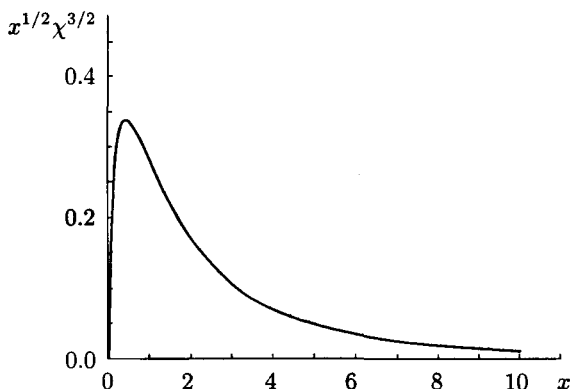


Рис. 65. Розподіл електронної густини для атомів у моделі Томаса-Фермі.

За допомогою методу Томаса-Фермі можна розв’язати задачу про послідовність заповнення електронних оболонок в атомі.

Основний стан атома водню має електронну конфігурацію  $1s$ ; атома гелію —  $(1s)^2$ ; атома літію —  $(1s)^2(2s)$ ; атома берилію —  $(1s)^2(2s)^2$ . Заповнення  $p$ -станів ( $l = 1$ ) починається з атома бору ( $Z = 5$ ), електронна конфігурація якого  $(1s)^2(2s)^2(2p)$ . А з якого  $Z$  починають заповнюватись оболонки з  $l = 2, 3$ , тобто  $d$ - та  $f$ -стани? Щоб відповісти на це запитання, нагадаємо, що електрон в атомі рухається в деякому ефективному полі, яке складається

з відцентрової енергії та потенціальної енергії притягання  $e\Phi$ :

$$U_{eff}(r) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + e\Phi.$$

У нашому квазікласичному випадку при великих значеннях квантових чисел замість  $l(l+1)$  беремо  $(l+1/2)^2 = l(l+1) + 1/4$  так, щоб відцентрова енергія мала класичний вигляд  $L^2/2mr^2$  (обґрунтування див. у прикладі до §60) і ефективна потенціальна енергія

$$U_{eff}(r) = \frac{\hbar^2(l+1/2)^2}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{r}\chi.$$

Зв'язані стани відсутні, якщо  $U_{eff}(r)$  є додатною величиною, тобто коли відцентрова енергія є більшою за енергію притягання. Із збільшенням  $Z$  при заданому  $l$  крива  $U_{eff}(r)$  дотикається до осі абсцис, коли  $U_{eff}(r) = 0$ ,  $U'_{eff}(r) = 0$ , і при подальшому збільшенні  $Z$  виникає область від'ємних значень ефективної енергії, а отже, і зв'язаний стан. Таким чином, умова дотику кривої  $U_{eff}(r)$  до осі абсцис є умовою виникнення зв'язаного стану електрона в атомі з орбітальним квантовим числом  $l$ :

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2(l+1/2)^2}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{r}\chi &= 0, \\ -\frac{\hbar^2(l+1/2)^2}{mr^3} + \frac{Ze^2}{r^2}\chi - \frac{Ze^2}{r}\frac{d\chi}{dr} &= 0. \end{aligned}$$

Помножимо перше рівняння на  $2/r$  і додамо до другого. У результаті знаходимо, що

$$\frac{1}{r} + \frac{1}{\chi}\frac{d\chi}{dr} = 0,$$

або в безрозмірних змінних

$$\frac{\chi'}{\chi} = -\frac{1}{x}.$$

З цього рівняння знаходимо точку дотику  $x = x_c$  і, підставляючи її в перше рівняння, маємо:

$$(2l+1)^2 = \frac{8mr_0}{\hbar^2} Ze^2 \chi(x_c) x_c.$$

Звідси остаточно знаходимо

$$Z = \text{const} \times (2l + 1)^3,$$

$$\text{const} = \frac{1}{6\pi[x_c\chi(x_c)]^{3/2}},$$

чисельно  $x_c = 2.1042$ ,  $\chi(x_c) = 0.2311$ ,  $\chi'(x_c) = -0.1098$  і  $\text{const} = 0.1564$ .

Ця формула фіксує ті значення  $Z$ , при яких в атомі виникають уперше електрони з певним значенням орбітального числа  $l$ . Якщо з огляду на наближений підхід постійну 0.1564 в цій формулі збільшити до 0.17, то після заокруглення отримуємо точні значення  $Z = 5, 21, 58$ , коли вперше виникають  $p, d, f$ -стани. Стани з  $l = 4$ , тобто  $g$ -стани, повинні вперше утворитись у 124 елементі. Отже, заповнення  $d$ -оболонки не починається, як можна було очікувати, з калію  $Z = 19$ , а відсувається до скандію  $Z = 21$ . Так само заповнення  $f$ -оболонки мало б починатися зі срібла  $Z = 47$ , а теорія відсуває це заповнення аж до церію  $Z = 58$ .

Таким чином, статистична модель Томаса-Фермі, не зважаючи на деяку її простоту, хоч і не описує структури електронних оболонок атома, але пояснює ці важливі деталі їх заповнення. Як бачимо, при створенні фізичних моделей для опису спостережуваних явищ важливо схопити лише головні риси тих механізмів, які творять ці явища<sup>5</sup>.

Подальший розвиток теорії Томаса-Фермі з урахуванням обмінних та обмінно-кореляційних ефектів привів до створення так званого методу функціонала густини, який став одним з ефективних підходів до вивчення багатоферміонних систем.

---

<sup>5</sup>Тут цікаво провести паралель з подібним підходом у творчості майстрів мистецтв. У розмовах з відомим українським художником Володимиром Пати́ком про механізми творчості автор не раз чув від нього, що малювання з живої природи пейзажів із прискіпливим пригляданням до несуттєвих деталей веде до втрати глибини враження, до його розмиття.

Спостерігаючи за роботою відомого українського скульптора Еммануїла Миська в його майстерні під час творення портрета з глини, автор ставав свідком того, як у якийсь момент (ще далеко до завершення роботи) раптом виникає та незбагненна риса, яка визначає характер та внутрішній світ натури.

Отже, художник є лише тоді мистцем, коли він здатний, відкинувши несуттєві деталі, створити "модель", яка охоплює те головне, що, властиво, і викликає в нас почуття естетичної насолоди.



## § 76. Молекули. Адіабатичне наближення

Молекула — це сукупність електронів і ядер, які знаходяться у зв'язаному стані. Маса електрона є на три-чотири порядки меншою за масу ядер. Унаслідок цього ядра є малорухливими в порівнянні з електронами і їх можна в нульовому наближенні вважати нерухомими. Це припущення і становить суть так званого адіабатичного наближення. Фактично ми вважаємо, що електронна підсистема “відстежує” повільний рух ядер швидкою перебудовою свого стану. Таким чином, першим кроком у теорії молекул є розв’язування рівняння Шредингера для електронної підсистеми при фіксованих положеннях ядер. При цьому ми отримуємо рівні енергії електронів, які залежатимуть від взаємного розташування ядер. Ці енергетичні рівні, або, як їх називають, електронні терми, відіграють роль потенціальної енергії для ядер. Наступним кроком ми “відпускаємо” ядра, тобто даємо можливість їм рухатись, і розв’язуємо рівняння Шредингера для ядерної підсистеми, досліджуючи її коливні та обертальні рухи. Отже, в цій задачі оператором збурення виступає кінетична енергія ядер.

Після цих попередніх зауважень переходимо до формулювання постановки задачі. Нехай ми маємо систему, що складається із сукупності електронів з координатами  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots$  і сукупності ядер з координатами  $\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B, \dots$  та масами  $M_A, M_B, \dots$ . Оператор Гамільтона такої системи має вигляд:

$$\hat{H} = \sum_{i \geq 1} \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} + \sum_j \frac{\hat{\mathbf{p}}_j^2}{2M_j} + U,$$

де перший доданок — це оператор кінетичної енергії електронів ( $m$  — маса електрона), другий — оператор кінетичної енергії ядер, причому індекс  $j$ , що нумерує ядра, пробігає значення  $A, B, C, \dots$ , а величина  $U = U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots; \mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B, \dots)$  є повною потенціальною енергією кулонівської взаємодії між всіма частинками молекули. Ми не будемо враховувати тут релятивістських ефектів. Оскільки гамільтоніан не залежить від спінових змінних, то хвильова функція зображається добутком спінової функції  $\chi$  на просторову  $\varphi$ . Як уже зазначалось, у нульовому наближенні ядра вважаємо нерухомими, тобто формально приймаємо,

що їхні маси  $M_A, M_B, \dots \rightarrow \infty$ . Нас цікавитиме розв'язок рівняння Шредингера для електронної підсистеми:

$$\left( \sum_{i \geq 1} \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} + U \right) \varphi_n = E_n^e \varphi_n,$$

де хвильова функція  $\varphi_n = \varphi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots; \mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B, \dots)$  та рівні енергії  $E_n^e = E_n^e(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B, \dots)$  залежать від координат ядер як від параметрів. Верхній індекс в  $E_n^e$  вказує, що розглядається електронна задача, а нижній — нумерує квантові стани електронної підсистеми при нерухомих ядрах.

Використаємо тепер повноту системи  $\{\varphi_n\}$ . Розкладемо власну функцію оператора  $\hat{H}$  у ряд

$$\varphi = \sum_n C_n(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B, \dots) \varphi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots; \mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B, \dots)$$

і підставимо його в повне рівняння Шредингера

$$\left( \sum_j \frac{\hat{\mathbf{p}}_j^2}{2M_j} + \sum_{i \geq 1} \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} + U \right) \varphi = E \varphi.$$

Ураховуючи рівняння Шредингера для електронної задачі, маємо:

$$\sum_n \left\{ \sum_j \frac{\hat{\mathbf{p}}_j^2}{2M_j} + E_n^e \right\} C_n \varphi_n = E \sum_n C_n \varphi_n.$$

Для спрощення запису ми не виписуємо аргументи в коефіцієнтних функціях  $C_n$ , хвильових функціях  $\varphi_n$  та енергіях  $E_n^e$ . Розпишемо тепер явно дію операторів імпульсів ядер  $\hat{\mathbf{P}}_j = -i\hbar \nabla_j$  на хвильові функції  $\varphi_n$ :

$$\begin{aligned} & \sum_n \left\{ \sum_j \left( -\frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_j^2 \varphi_n - \frac{i\hbar}{M_j} \nabla_j \varphi_n \hat{\mathbf{P}}_j + \varphi_n \frac{\hat{\mathbf{p}}_j^2}{2M_j} \right) + E_n^e \varphi_n \right\} C_n \\ &= E \sum_n C_n \varphi_n. \end{aligned}$$

Помножимо це рівняння зліва на  $\varphi_{n'}^*$ , і проінтегруємо за координатами електронів  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots$ :

$$\sum_n \left\{ \sum_j \left( -\frac{\hbar^2}{2M_j} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \dots \varphi_{n'}^* \nabla_j^2 \varphi_n - \frac{i\hbar}{M_j} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \dots \right. \right. \\ \left. \left. \times \varphi_{n'}^* \nabla_j \varphi_n \hat{\mathbf{P}}_j + \delta_{n'n} \frac{\hat{\mathbf{P}}_j^2}{2M_j} \right) + E_n^e \delta_{n'n} \right\} C_n = E \sum_n C_n \delta_{n'n}.$$

Ми використали тут ортонормованість функцій  $\varphi_n$ :

$$\int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \dots \varphi_{n'}^* \varphi_n = \delta_{n'n}.$$

Далі для зручності міняємо місцями індекси  $n$  і  $n'$ . Таким чином, ми отримали таку систему рівнянь:

$$\left( \sum_j \frac{\hat{\mathbf{P}}_j^2}{2M_j} + E_n^e \right) C_n + \sum_{n'} \hat{V}_{n,n'} C_{n'} = E C_n,$$

де оператор

$$\hat{V}_{n,n'} = \sum_j \left\{ -\frac{\hbar^2}{2M_j} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \dots \varphi_n^* \nabla_j^2 \varphi_{n'} - \frac{i\hbar}{M_j} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \dots \right. \\ \left. \times \varphi_n^* \nabla_j \varphi_{n'} \hat{\mathbf{P}}_j \right\}.$$

Ця система рівнянь для визначення невідомих функцій  $C_n$  і енергії  $E$  є точною. Якщо розглядати оператор  $\hat{V}_{n,n'}$  як збурення, то в нульовому, так званому наближенні Борна-Оппенгеймера, коли  $\hat{V}_{nn'} = 0$ , ми отримуємо систему незалежних рівнянь:

$$\left( \sum_j \frac{\hat{\mathbf{P}}_j^2}{2M_j} + E_n^e \right) C_n = E C_n.$$

Ми бачимо, що електронна енергія  $E_n^e$  відіграє роль потенціальної енергії для ядерної задачі. Наближення, коли враховуються лише діагональні матричні елементи  $\hat{V}_{nn}$  оператора збурення, називають адіабатичним.

Рівноважна конфігурація ядер  $\mathbf{R}_A^0, \mathbf{R}_B^0, \dots$  визначається з умови мінімуму енергії  $E_n^e$ . Урахування коливних рухів ядер здійснюється розкладом функції  $E_n^e = E_n^e(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B, \dots)$  у ряд за відхиленнями їхніх координат від рівноважних положень  $\mathbf{u}_A = \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_A^0, \mathbf{u}_B = \mathbf{R}_B - \mathbf{R}_B^0, \dots$ . Якщо обмежитись квадратичними відхиленнями, то ми приходимо до задачі для сукупності зв'язаних гармонічних осциляторів. Така задача розв'язується точно, і для рівнів енергії ядерної підсистеми при кожному наборі квантових чисел  $n$  електронної задачі ми отримуємо добре відомі вирази:

$$\Delta E = \sum_s \hbar \omega_{ns} (n_s + 1/2),$$

$$\Delta E = E - E_n^e(\mathbf{R}_A^0, \mathbf{R}_B^0, \dots),$$

де  $s$  нумерує коливні ступені вільності, а осциляторні квантові числа  $n_s = 0, 1, 2, 3, \dots$ . Квадрати частот коливань  $\omega_{ns}$  визначаються звичайним способом і є пропорційними до констант жорсткості, тобто до других похідних потенціальної енергії  $E_n^e$  у положеннях рівноваги, та обернено пропорційними до мас атомів.

Умова застосовності адіабатичного наближення полягає в малізні середнього значення оператора збурення  $\hat{V}_{n,n'}$  у порівнянні з різницями електронних енергій. Середнє значення оператора  $\hat{V}_{n,n'}$  за порядком величини дорівнює енергії коливань ядер  $\hbar \omega$ . Отже, адіабатичне наближення працює за умови, що відношення  $\hbar \omega / E^e$  є малим параметром, де електронна енергія  $E^e \sim \hbar^2 / m a^2$ ,  $a$  — лінійні розміри молекули, частота  $\omega \sim \sqrt{k/M}$ , коефіцієнт жорсткості  $k \sim E^e / a^2$ ,  $M$  — приведена маса ядер. Таким чином, ми бачимо, що малим параметром у теорії молекул виступає корінь квадратний з відношення маси електрона до маси ядра:  $\hbar \omega / E^e \sim \sqrt{m/M}$ . Для обертових рухів молекули малим параметром в адіабатичному наближенні є відношення енергії обертання молекули  $\hbar^2 / I$  до величини  $E^e$ , тобто  $\hbar^2 / I E^e \sim m/M$ , де момент інерції  $I \sim M a^2$ . Оскільки відношення  $m/M \sim 10^{-4}$ , то адіабатичне наближення в теорії молекул є добре обґрунтованим.

## § 77. Молекула водню $H_2$

Розглянемо систему, що складається з двох електронів, які рухаються в полі двох нерухомих ядер (протонів), розташованих на відстані  $R = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$  (див рис. 66). На великих відстанях між ядрами така система є просто двома ізольованими атомами водню, а на малих відстанях маємо зв'язаний стан частинок, що утворюють молекулу водню  $H_2$ . Нас цікавитиме розв'язок електронної задачі для основного стану молекули. Ми розглянемо тут теорію, яку запропонували в 1927 році В. Гайтлер (1904–1981) і Ф. Лондон (1900–1954). Цей підхід, відомий тепер як метод Гайтлера–Лондона, поклав початок квантовій хімії і відіграв важливу роль в історії квантової механіки.

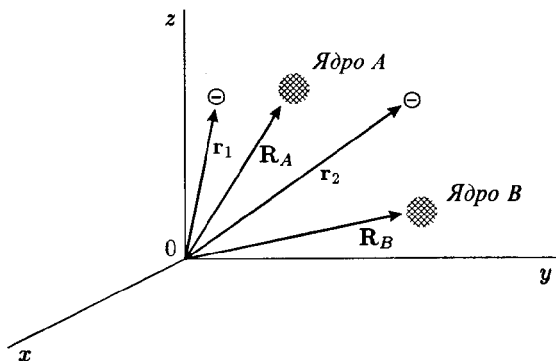


Рис. 66. Система двох електронів у полі нерухомих ядер  $A$  та  $B$ .

Залишемо гамільтоніан задачі

$$\hat{H} = H_A(1) + H_B(2) + \hat{V},$$

де гамільтоніан першого електрона на ядрі  $A$

$$H_A(1) = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m} - \frac{e^2}{r_{1A}}, \quad \mathbf{r}_{1A} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A,$$

гамільтоніан другого електрона на ядрі  $B$

$$H_B(2) = \frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{e^2}{r_{2B}}, \quad \mathbf{r}_{2B} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_B.$$

Оператор

$$\hat{V} = \frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}},$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2,$$

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B,$$

де перший доданок у  $\hat{V}$  — це енергія міжелектронного відштовхування, другий — енергія електростатичного відштовхування ядер (в електронній задачі це стала величина), два останніх доданки описують кулонівське притягання електронів до “чужих” ядер.

Хвильова функція електронів  $\psi = \psi(x_1, x_2)$  залежить від просторових і спінових змінних  $x = (s, \mathbf{r})$  і є антисиметричною щодо їхньої перестановки. Оскільки гамільтоніан не залежить від спінових змінних, то хвильова функція зображається добутком спінової функції на просторову,  $\psi = \chi\varphi$ . Ми цікавимось основним станом, тому в нульовому наближенні, коли  $\hat{V} = 0$ , просторову функцію  $\varphi = \varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  будемо з хвильових функцій, які є власними функціями гамільтоніанів  $\hat{H}_A$  та  $\hat{H}_B$ . Отже, нехай  $\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{1A})$  та  $\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{1B})$  є хвильовими функціями, що описують електрони в  $1s$ -стані на ядрах  $A$  та  $B$ , кожен з яких має енергію  $E_{1s} = -me^4/2\hbar^2$ :

$$H_A(1)\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{1A}) = E_{1s}\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{1A}),$$

$$H_B(2)\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{2B}) = E_{1s}\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{2B}).$$

Утворимо двочастинкову функцію як симетризований добуток цих хвильових функцій. Тут, на відміну від випадку атома  $\text{He}$ , ми можемо симетризувати функцію  $\varphi$  двома способами, оскільки одноелектронні функції центровані на різних ядрах.

Отже,

$$\varphi = C\{\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{1A})\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{2B}) \pm \varphi_{1s}(\mathbf{r}_{2A})\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{1B})\},$$

де стала  $C$  визначається з умови нормування

$$\int \int \varphi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = 1$$

і має вигляд:

$$C = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S^2)}}.$$

Величина

$$S = \int \varphi_{1s}(\mathbf{r}_{1A}) \varphi_{1s}(\mathbf{r}_{1B}) d\mathbf{r}_1$$

має назву “інтеграл перекриття”. Заміною змінних інтегрування  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A$  (якобіван переходу дорівнює одиниці) його можна привести до вигляду

$$S = \int \varphi_{1s}(\mathbf{r}) \varphi_{1s}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) d\mathbf{r}.$$

Інтеграл перекриття залежить від відстані між ядрами  $S = S(R)$ , причому  $S(0) = 1$ , а на великих між’ядерних відстанях  $S(R) \rightarrow 0$ , оскільки перекривання хвильових функцій є зникаюче мале. Отже,  $0 \leq S(R) \leq 1$ .

За допомогою хвильової функції  $\varphi$  знаходимо середнє значення повного гамільтоніана системи:

$$E = \langle \hat{H} \rangle.$$

Прості обчислення приводять нас до такого результату:

$$E = 2E_{1s} + \frac{K \pm A}{1 \pm S^2},$$

де кулонівський інтеграл

$$K = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \varphi_{1s}(\mathbf{r}_{1A}) \varphi_{1s}(\mathbf{r}_{2B}) \hat{V} \varphi_{1s}(\mathbf{r}_{1A}) \varphi_{1s}(\mathbf{r}_{2B}),$$

а обмінний інтеграл

$$A = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \varphi_{1s}(\mathbf{r}_{1A}) \varphi_{1s}(\mathbf{r}_{2B}) \hat{V} \varphi_{1s}(\mathbf{r}_{1B}) \varphi_{1s}(\mathbf{r}_{2A}).$$

Ці величини очевидно також є функціями між'ядерної відстані:  $K = K(R)$ ,  $A = A(R)$ . Їх можна обчислити і довести результати до числових значень. Ми не наводимо тут цих нескладних, але доволі громіздких і виснажливих розрахунків. Найбільші труднощі виникають при розрахунку обмінного інтеграла, який не зводиться до елементарних функцій. Подаємо остаточний результат:

$$S = e^{-\rho} \left( 1 + \rho + \frac{\rho^2}{3} \right),$$

$$K / \frac{e^2}{a_B} = \frac{e^{-2\rho}}{\rho} \left( 1 + \frac{5}{8}\rho - \frac{3}{4}\rho^2 - \frac{1}{6}\rho^3 \right),$$

$$A / \frac{e^2}{a_B} = \frac{S^2}{\rho} \left[ 1 + \frac{6}{5}(C + \ln \rho) \right] + e^{-2\rho} \left[ \frac{11}{8} + \frac{103}{20}\rho + \frac{49}{15}\rho^2 + \frac{11}{15}\rho^3 \right] + \frac{6}{5} \frac{S_1}{\rho} [S_1 \text{Ei}(-4\rho) - 2S \text{Ei}(-2\rho)],$$

де  $\rho = R/a_B$ ,  $C = 0.57722$  — стала Ейлера,  $\text{Ei}(x) = -\int_{-x}^{\infty} dy e^{-y}/y$  — інтегральний логарифм і  $S_1 = e^{\rho}(1 - \rho + \rho^2/3)$ .

Кулонівський інтеграл  $K$  є малим числом, і головну роль відіграє обмінний інтеграл, який в області малих  $R$  є додатною величиною, а при  $R = a \sim a_B$  змінює знак. Причому сума  $K + A$  для  $R > a$  є від'ємною величиною з мінімумом у точці  $R_0 \simeq 1.51a_B = 0.80 \text{ \AA}$ , а різниця  $K - A$  є додатною величиною для всіх значень  $R$ . Таким чином, для симетричної просторової функції  $\varphi$  є можливим зв'язаний стан системи і теорія Гайтлера-Лондона дає якісний опис (див. рис. 67). Експериментальне значення рівноважної відстані між ядрами  $R_0 = 0.74 \text{ \AA}$ . Для антисиметричної просторової функції зв'язаного стану немає. Тепер, маючи досвід з теорії атома гелію, пригадаємо, що симетричний просторовий хвильовий функції  $\varphi$  відповідає одна антисиметрична спінова функція, яка описує спіновий стан двох електронів з повним спіном, рівним нулеві. У цьому випадку ми маємо синглетний стан, його позначають як  $^1\Sigma$ . Антисиметричний просторовий функції  $\varphi$ , як ми знаємо, відповідає три симетричні спінові функції, які описують стан з повним спіном, рівним одиниці, і трьома можливими проекціями спіну на вісь  $z$  — триплетний стан  $^3\Sigma$ .



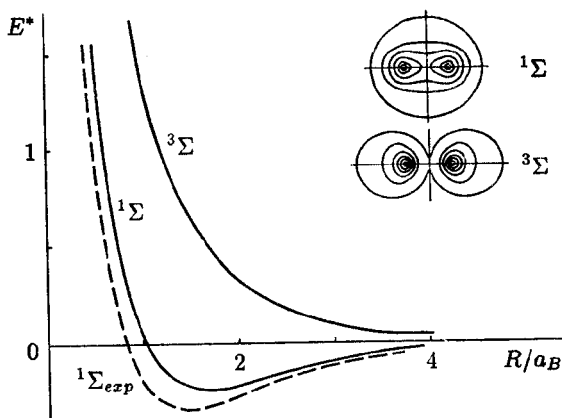


Рис. 67. Електронні терми молекули водню. Суцільні лінії — теорія Гайтлера-Лондона для синглетного та триплетного станів,  $E^* = (E - 2E_{1s})/ \frac{e^2}{2a_B}$ ; штрихова — експеримент. На вставці зображено розподіл електронної густини для термів  $^1\Sigma$  та  $^3\Sigma$ .

Отже, два атоми водню, електрони яких мають протилежно напрямлені спіни, притягуються й утворюють молекули. Якісне пояснення виникнення цього хімічного зв'язку дає аналіз розподілу густини електронів, який визначається хвильовою функцією  $\varphi$  і зображений графічно на рис. 67. Як бачимо, імовірність перебування електронів посередині між ядрами, коли  $r_{1A} = r_{2B}$ , для симетричної хвильової функції  $\varphi = 2\varphi_{1s}^2(r_{1A})/\sqrt{2(1+S^2)}$  є найбільшою. Навпаки, у випадку антисиметричного розв'язку хвильова функція в цій точці обертається в нуль,  $\varphi = 0$ . Отже, в першому випадку електрони, рухаючись у такій системі, частіше перебувають між ядрами і компенсують сили їх кулонівського відштовхування. Це і є причиною виникнення зв'язаного стану атомів і утворення молекули. Антисиметрична хвильова функція описує такий рух електронів, коли вони перебувають переважно поза областю між ядрами. При цьому, зрозуміло, переважають сили кулонівського відштовхування між ядрами і ми маємо незв'язану систему двох атомів. Визначальну роль в утво-

енні хімічного зв'язку відіграє принцип Паулі, який дозволяє перебувати обом електронам між ядрами лише тоді, коли їхні спіни мають протилежні напрямки і взаємно компенсуються.

Молекула водню є найпростішим прикладом гомеополарної молекули з так званим ковалентним хімічним зв'язком. У гетерополарних хімічних сполуках реалізується йонний зв'язок з перерозподілом електронів зовнішніх оболонок між атомами. Таким чином, квантова механіка повністю з'ясувала природу хімічного зв'язку, а метод Гайтлера-Лондона є основою квантової теорії гомеополарної валентності, під якою розуміють здатність атома одного елемента сполучатись із певним числом атомів інших елементів.

Підкреслимо, що роль спінових ступенів вільності в утворенні хімічного зв'язку полягає саме в "дозволі" перебувати обом електронам між ядрами. Між іншим, хімічний зв'язок між атомами може бути реалізований не лише електронами, але й іншими частинками, наприклад мюонами, якщо їхні спінові стани різними (мю-мезонні молекули). Те, що роль спінової змінної електрона не є іншою, ілюструє існування молекулярного йона водню  $\text{H}_2^+$ , хімічний зв'язок у якому здійснює один електрон. Теорію молекулярного йона водню  $\text{H}_2^+$  ми розглянемо в наступному параграфі.

### Відступ.

Неможливість утворення молекули водню в триплетному стані  $^3\Sigma$  знайшла цікаве застосування для прямого експериментального дослідження наслідків принципу тотожності частинок. Якщо помістити сукупність атомів водню в сильне магнітне поле, яке поляризує електрони, спрямовує їхні спіни вздовж поля, то вони не зможуть утворити молекул водню. Хоча слабке притягання на великих віддальх ( $\sim 4 \text{ \AA}$ ) між атомами в цьому стані існує з енергією  $\sim 5^\circ \text{K}$  (для синглетного стану енергія притягання  $5.5 \times 10^4^\circ \text{K}$ ). Воно зумовлене силами Ван дер Ваальса і не забезпечує зв'язаного стану. Отже, в цьому випадку ми отримаємо безгаз атомів водню, оскільки повний спін атома (протон плюс електрон) в основному стані дорівнює нулеві. Атомарний поляризований водень не зріджується навіть при абсолютному нулі температури, внаслідок малої маси атома і великого значення енергії нульових коливань, і є яскравим прикладом квантового газу. Як відомо, бозе-газ виявляє цікаву властивість: у ньому можли-

ве явище бозе-айнштайнівської конденсації, коли макроскопічне число атомів перебуває в стані з імпульсами, рівними нулеві. Бозе-конденсат є чудовим виявом квантовомеханічного принципу тотожності частинок у макроскопічних масштабах. Це явище дивує як фізиків-теоретиків, так і фізиків-експериментаторів, які довгий час досліджують його на таких системах, як рідкий  $^4\text{He}$  й атомарний поляризований водень.

## § 78. Молекулярний йон водню $\text{H}_2^+$

Розглянемо задачу про найпростішу молекулярну систему, що складається з двох протонів та електрона, який рухається в їхньому полі. Цю систему ми вже розглядали, коли обговорювали принцип суперпозиції (§3, приклад 2). Приклад цей цікавий тим, що він дозволяє з достатньо простим математичним аналізом сформулювати суть гомеоплярного зв'язку як обмін одним електроном між двома ядрами водню.

Запишемо гамільтоніан електронної задачі

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|} + \frac{e^2}{R},$$

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B.$$

Позначення очевидні: перший доданок — оператор кінетичної енергії електрона, два наступних — кулонівська енергія притягання електрона до ядер  $A$  і  $B$ , останній — енергія відштовхування між ядрами. Дослідимо основний стан. Просторова хвильова функція в нульовому наближенні є лінійною комбінацією хвильових функцій електрона в  $|1s\rangle$ -стані центрованих на ядрах  $A$  та  $B$ :

$$\varphi = C_A \varphi_{1s}(\mathbf{r}_A) + C_B \varphi_{1s}(\mathbf{r}_B),$$

$$\mathbf{r}_A = \mathbf{r} - \mathbf{R}_A, \quad \mathbf{r}_B = \mathbf{r} - \mathbf{R}_B,$$

причому

$$|C_A|^2 + |C_B|^2 = 1.$$

Звертаємо увагу на те, що ми маємо одноелектронну задачу, тому не ставимо питання про симетрію хвильової функції, яка впливає з принципу тотожності частинок. Однак існує симетрія щодо перебування електрона на однакових ядрах. Імовірність перебування електрона на протоні  $A$  дорівнює ймовірності його перебування на протоні  $B$ :

$$|C_A|^2 = |C_B|^2.$$

Отже,  $C_B = \pm C_A$  (інші розв'язки зводяться лише до несуттєвої заміни знака перед хвильовою функцією). Таким чином,

$$\varphi = C[\varphi_{1s}(\mathbf{r}_A) \pm \varphi_{1s}(\mathbf{r}_B)],$$

а з умови нормування знаходимо:

$$C = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}},$$

де інтеграл перекриття

$$S = \int \varphi_{1s}(\mathbf{r}_A) \varphi_{1s}(\mathbf{r}_B) d\mathbf{r} = \int \varphi_{1s}(\mathbf{r}) \varphi_{1s}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) d\mathbf{r}.$$

Знайдемо тепер середнє значення енергії в стані  $\varphi$ :

$$E = \langle \hat{H} \rangle = E_{1s} + \frac{K \pm A}{1 \pm S},$$

де енергія  $|1s\rangle$ -стану  $E_{1s} = -e^2/2a_B$ , кулонівський інтеграл

$$\begin{aligned} K &= \int \varphi_{1s}(\mathbf{r}_A) \left( \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_B} \right) \varphi_{1s}(\mathbf{r}_A) d\mathbf{r} \\ &= \frac{e^2}{R} - \int \varphi_{1s}^2(\mathbf{r}) \frac{e^2}{|\mathbf{r} + \mathbf{R}|} d\mathbf{r}, \end{aligned}$$

обмінний інтеграл

$$\begin{aligned} A &= \int \varphi_{1s}(\mathbf{r}_A) \left( \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_B} \right) \varphi_{1s}(\mathbf{r}_B) d\mathbf{r} \\ &= S \frac{e^2}{R} - \int \varphi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \frac{e^2}{r} \varphi_{1s}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \end{aligned}$$

Інші рівності в  $K$  та  $A$  отримуємо шляхом заміни змінних інтегрування.

Розрахуємо величини  $S$ ,  $K$ ,  $A$ . Почнемо з інтеграла перекриття. Скористаємось розкладом у ряд Фур'є:

$$\varphi_{1s}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \varphi_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}.$$

Фур'є-компоненту  $\varphi_{\mathbf{q}}$  знаходимо простим повторенням викладок §72, де обчислювалась відповідна компонента для функції  $\varphi_{1s}^2(\mathbf{r})$ , тобто функція  $\rho_{1s}(\mathbf{q})$ :

$$\varphi_{\mathbf{q}} = 8\sqrt{\pi a^3} \frac{\kappa^4}{(q^2 + \kappa^2)^2}, \quad \kappa = 1/a.$$

Тепер

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}_1} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}_2} \varphi_{\mathbf{q}_1} \varphi_{\mathbf{q}_2} \int e^{i\mathbf{q}_1\mathbf{r}} e^{i\mathbf{q}_2(\mathbf{r}+\mathbf{R})} d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}_1} \sum_{\mathbf{q}_2} \varphi_{\mathbf{q}_1} \varphi_{\mathbf{q}_2} e^{i\mathbf{q}_2\mathbf{R}} \delta_{\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_2}. \end{aligned}$$

Ми використали тут ортонормованість плоских хвиль:

$$\delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} = \frac{1}{V} \int e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\mathbf{r}} d\mathbf{r}.$$

Отже,

$$S = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} |\varphi_{\mathbf{q}}|^2 e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}}.$$

Переходимо від підсумовування за  $\mathbf{q}$  до інтегрування:

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{V} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{q} e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}} |\varphi_{\mathbf{q}}|^2 \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{\sin qR}{qR} q^2 |\varphi_{\mathbf{q}}|^2 dq. \end{aligned}$$

Остання рівність отримана інтегруванням за кутами, що ми вже неодноразово робили. Далі маємо:

$$\begin{aligned}
 S &= \frac{1}{4\pi^2 R} \operatorname{Im} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iqR} q |\varphi_q|^2 dq \\
 &= \frac{1}{4\pi^2 R} \operatorname{Im} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iqR} q \left[ \frac{8\sqrt{\pi a^3} \kappa^4}{(q^2 + \kappa^2)^2} \right]^2 dq \\
 &= \frac{16\kappa^5}{\pi R} \operatorname{Im} \frac{1}{i} \frac{d}{dR} \left( -\frac{d}{d\kappa^2} \right) \left( -\frac{1}{2} \frac{d}{d\kappa^2} \right) \left( -\frac{1}{3} \frac{d}{d\kappa^2} \right) \int_{-\infty}^{\infty} e^{iqR} \frac{dq}{q^2 + \kappa^2} \\
 &= \frac{8\kappa^5}{3\pi R} \operatorname{Im} i \left( \frac{d}{d\kappa^2} \right)^3 \frac{d}{dR} 2\pi i \frac{e^{-\kappa R}}{2i\kappa}.
 \end{aligned}$$

Останній інтеграл розраховано за теоремою про лишки. Остаточно після обчислення похідних маємо:

$$S = \left( 1 + \rho + \frac{1}{3} \rho^2 \right) e^{-\rho},$$

$$\rho = R/a_B.$$

Переходимо до кулонівського інтеграла. Використаємо знову розклад у ряд Фур'є:

$$\frac{e^2}{|\mathbf{r} + \mathbf{R}|} = \sum_{\mathbf{q}} \frac{4\pi e^2}{V q^2} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r} + \mathbf{R})}.$$

Тепер

$$K = \frac{e^2}{R} - \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \frac{4\pi e^2}{q^2} \rho_{1s}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}},$$

де

$$\rho_{1s}(\mathbf{q}) = \int \varphi_{1s}^2(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \frac{q_0^4}{(q^2 + q_0^2)^2}, \quad q_0 = \frac{2}{a_B}$$

було знайдено в §72. Повторюючи викладки, проведені при обчисленні інтеграла перекриття  $S$ , маємо:

$$\begin{aligned} K &= \frac{e^2}{R} - \frac{2e^2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\sin qR}{qR} \rho_{1s}(q) dq = \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{\pi R} \operatorname{Im} \int_{-\infty}^\infty e^{iqR} \frac{1}{q} \rho_{1s}(q) dq \\ &= \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{\pi R} \operatorname{Im} \left\{ \int_{-\infty}^\infty \frac{e^{iqR}}{q} dq + \int_{-\infty}^\infty \frac{e^{iqR}}{q} [\rho_{1s}(q) - 1] dq \right\} \\ &= \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{\pi R} \int_{-\infty}^\infty \frac{\sin qR}{q} dq - \frac{e^2}{\pi R} \operatorname{Im} \int_{-\infty}^\infty \frac{e^{iqR}}{q} \left[ \frac{q_0^4}{(q^2 + q_0^2)^2} - 1 \right] dq. \end{aligned}$$

Оскільки перший інтеграл дорівнює  $\pi$ , залишається лише останній доданок:

$$\begin{aligned} K &= \frac{e^2}{\pi R} \operatorname{Im} \int_{-\infty}^\infty e^{iqR} \frac{q^3 + 2qq_0^2}{(q^2 + q_0^2)^2} dq \\ &= \frac{e^2}{\pi R} \operatorname{Im} \frac{1}{i} \frac{d}{dR} \int_{-\infty}^\infty e^{iqR} \left[ \frac{1}{q^2 + q_0^2} + \frac{q_0^2}{(q^2 + q_0^2)^2} \right] dq \\ &= \frac{e^2}{\pi R} \operatorname{Im} \frac{1}{i} \frac{d}{dR} \left( 1 - q_0^2 \frac{d}{dq_0^2} \right) \int_{-\infty}^\infty \frac{e^{iqR}}{q^2 + q_0^2} dq \\ &= \frac{e^2}{\pi R} \operatorname{Im} \frac{1}{i} \frac{d}{dR} \left( 1 - q_0^2 \frac{d}{dq_0^2} \right) \frac{\pi}{q_0} e^{-q_0 R} = \frac{e^2}{R} \left( 1 + \frac{q_0 R}{2} \right) e^{-q_0 R} \end{aligned}$$

Таким чином, остаточно кулонівський інтеграл

$$K = \frac{e^2}{R} (1 + \rho) e^{-2\rho}.$$

Звернемось до обчислення обмінного інтеграла. Розкладаємо в ряд Фур'є величину

$$\frac{e^2}{r} \varphi_{1s}(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{r} \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}.$$

Отже,

$$\frac{e^2}{\sqrt{\pi a^3}} \frac{e^{-r/a}}{r} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \frac{e^2}{\sqrt{\pi a^3}} \frac{4\pi}{q^2 + \kappa^2} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}},$$

$$\kappa = \frac{1}{a}.$$

Далі перетворення, подібні до попередніх, дають:

$$\begin{aligned} A &= S \frac{e^2}{R} - \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}} \varphi_{\mathbf{q}} \frac{e^2}{\sqrt{\pi a^3}} \frac{4\pi}{q^2 + \kappa^2} \\ &= S \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{R\pi\sqrt{\pi a^3}} \text{Im} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iqR} \frac{q\varphi_q}{q^2 + \kappa^2} dq. \end{aligned}$$

Інтеграл

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iqR} \frac{q\varphi_q}{q^2 + \kappa^2} dq &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{iqR} \frac{q}{q^2 + \kappa^2} \times \frac{8\sqrt{\pi a^3} \kappa^4}{(q^2 + \kappa^2)^2} dq \\ &= -i4\kappa^4 \sqrt{\pi a^3} \frac{d}{dR} \left( \frac{d}{d\kappa^2} \right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{iqR}}{q^2 + \kappa^2} dq \\ &= -i4\kappa^4 \sqrt{\pi a^3} \frac{d}{dR} \left( \frac{d}{d\kappa^2} \right)^2 \frac{\pi}{\kappa} e^{-\kappa R} \\ &= i\pi\sqrt{\pi a^3} e^{-\kappa R} [\kappa R + (\kappa R)^2]. \end{aligned}$$

Отже,

$$A = \frac{e^2}{R} \left( 1 - \frac{2}{3} \rho^2 \right) e^{-\rho}.$$

Збираючи отримані результати разом, для енергії між'ядерної взаємодії знаходимо:

$$E^*(R) = \frac{(1 + \rho)e^{-2\rho} \pm (1 - \frac{2}{3}\rho^2)e^{-\rho}}{\rho [1 \pm (1 + \rho + \frac{1}{3}\rho^2)e^{-\rho}]},$$



$$E^*(R) = (E - E_{1s}) \left/ \frac{e^2}{a_B} \right.$$

На великих відстанях

$$E^*(R) = \mp \frac{2}{3} \rho e^{-\rho}.$$

Графік функції  $E^*(R)$  зображений на рис. 68. Для симетричної хвильової функції маємо зв'язаний стан атомів — молекулярний йон водню  $H_2^+$ . Для антисиметричної хвильової функції, внаслідок малої ймовірності перебування електрона між ядрами, зв'язаний стан не можливий. Для ядер, заряд яких  $Z > 1$ , один електрон також не в стані забезпечити повну компенсацію їх кулонівського відштовхування і утворення стійкого зв'язаного стану.

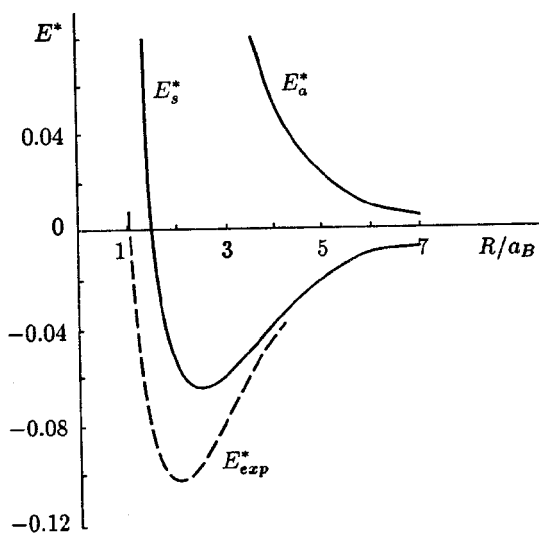


Рис. 68. Електронні терми йона водню  $H_2^+$ . Суцільні криві  $E_s^*(R)$ ,  $E_a^*(R)$  відповідають знакам “плюс” та “мінус” у загальній формулі. Штрихова лінія  $E_{exp}^*$  — експеримент.

## § 79. Хімічний зв'язок

Почнемо детальніше дослідження природи та властивостей хімічного зв'язку із запитання: чому не утворюється молекула  $\text{H}_3$ ? Для її утворення потрібно забезпечити перебування трьох електронів між ядрами, що приведе до компенсації енергії їх кулонівського відштовхування і утворення зв'язаного стану — так, як це було при утворенні молекули  $\text{H}_2$ . Це означає, що просторова хвильова функція електронів  $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$  повинна мати максимальне значення в центрі такої молекули, тобто вона має бути повністю симетричною функцією координат  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3$ . Ця умова вимагає в свою чергу, щоб спінова функція була повністю антисиметричною. Однак це неможливо. Унаслідок того, що спин електрона дорівнює  $1/2$  і спінова змінна набуває лише два значення, то визначник третього порядку для спінової функції  $\chi_{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3}(s_1, s_2, s_3)$  тотожно дорівнює нулеві. Отже, просторова функція не може бути повністю симетричною: для однієї з пар просторових змінних вона мусить бути антисиметричною, а це означає, що електрони не можуть перебувати в центрі між усіма ядрами і, як наслідок, така система є нестабільною. Це і є причиною того, що молекула  $\text{H}_3$  не існує. Тобто ковалентний зв'язок, як бачимо, має властивість насичення. У нашому прикладі це означає, що до молекули  $\text{H}_2$  вже не можна “під'єднати” атом Н і утворити молекулу  $\text{H}_3$ . Якби електрони мали цілий спин і були бозе-частинками, то властивість насичення ковалентного зв'язку не мала б місця. Якщо б електрони володіли спіном, скажімо,  $3/2$ , то насиченість ковалентного зв'язку була б, але вона настала б для більших комплексів, зокрема викладених вище заперечень щодо існування молекул  $\text{H}_3$  не було б.

Перейдемо до іншої характеристики хімічного зв'язку — його напрямленості. Почнемо з конкретного прикладу утворення молекули аміаку  $\text{NH}_3$ . Електронна конфігурація атома азоту (порядковий номер у таблиці елементів дорівнює 7) в основному стані є такою:  $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$ , тобто два електрони знаходяться в  $1s$ -стані, два електрони — в  $2s$ -стані і три електрони — в  $2p$ -стані. Саме ці електрони і відповідають за утворення хімічного зв'язку в молекулі  $\text{NH}_3$ . Електронні стани характеризуються кутовим розподілом, який задається сферичними функціями  $Y_{1,0}, Y_{1,1}, Y_{1,-1}$ . Згідно з принципом суперпозиції, ми можемо

утворити лінійні комбінації цих функцій і за вихідні стани взяти такі:

$$|p_x\rangle = \frac{Y_{1,-1} - Y_{1,1}}{\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \varphi \sin \theta,$$

$$|p_y\rangle = -\frac{Y_{1,-1} + Y_{1,1}}{i\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \varphi \sin \theta,$$

$$|p_z\rangle = Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta.$$

Ми вже обговорювали ці функції у §37. Максимальні значення вони набувають у напрямку осей  $x, y, z$ . Кожен електрон у цих станах може утворювати ковалентний зв'язок, або, як кажуть, спарюватись, з електроном іншого атома так само, як це відбувається в молекулі водню.

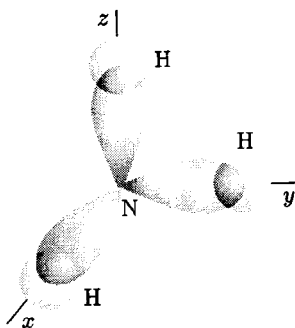


Рис. 69. Молекула аміаку.

У молекули аміаку  $\text{NH}_3$  ці три  $p$ -стани утворюють зв'язки з електронами трьох атомів водню. Хвильові функції, що описують ковалентні зв'язки, є відповідними лінійними комбінаціями атомних функцій, як і в молекулі водню. Електронні хмари на цих зв'язках витягнуті вздовж додатних напрямків осей  $x, y, z$  (див. рис. 69). Причому, як показує досвід, молекула аміа-

ку справді має форму піраміди. Однак кути між напрямками цих зв'язків дорівнюють не  $90^\circ$ , а дещо більші ( $\sim 107^\circ$ ) внаслідок міжелектронного відштовхування.

Отже, як бачимо, хімічні зв'язки мають таку властивість, як просторова напрямленість. Та чи інша структура молекули власне і визначається напрямленістю хімічних зв'язків. "Вгадування" відповідної лінійної комбінації хвильових функцій ґрунтується на понятті симетрії. Стійкість конфігурації молекули забезпечується мінімумом її повної енергії. Тут знову простежуємо зв'язок між принципом суперпозиції, симетрією та принципом мінімуму енергії.

Кількість можливих зв'язків, тобто неспарених електронів атома, називають його валентністю. Саме поняття валентності є досить не простим. Зокрема, валентність може набувати і дробові значення, як наприклад для рідкісноземельних елементів у ряді сполук.

У молекулі азоту  $N_2$  маємо приклад кратності хімічних зв'язків. Перекривання хвильових функцій електронів різних атомів азоту вздовж одного з напрямків, де електронні хмари витягнуті назустріч одна одній (наприклад, це напрямок осі  $z$ ), є сильним, що дає велике значення обмінної енергії. Цей зв'язок називають  $\sigma$ -зв'язком. У двох інших напрямках, перпендикулярних до  $\sigma$ -зв'язку, перекривання хвильових функцій є меншим. Це пов'язано з тим, що напрямки максимумів розподілу густини електронних хмар у цьому випадку (вздовж осей  $x$  та  $y$ ) є паралельними один одному. Отже, ці, як їх називають,  $\pi$ -зв'язки є слабшими в порівнянні з  $\sigma$ -зв'язком. Таким чином, у молекулі азоту один з потрійних зв'язків є сильним, два інших — слабшими. Часто це зображається хімічною формулою, де зв'язок позначається рискою (валентна риска):  $N \equiv N$ .

Розглянемо ще ряд цікавих прикладів молекулярних утворень з участю атома вуглецю. Ізольований атом вуглецю має електронну конфігурацію  $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ , яка відповідає двовалентному атому. Однак вуглець у хімічних сполуках виявляє валентність, яка дорівнює чотирьом. Це означає, що один із  $s$ -електронів вуглецю переходить у збуджений  $p$ -стан і ми маємо електронну конфігурацію  $(1s)^2(2s)^1(2p)^3$ , яка дозволяє одному  $s$ -електрону і трьом  $p$ -електронам утворювати хімічні зв'язки. Причому збільшення енергії атома при переході електрона із

$s$ -стану в збуджений  $p$ -стан компенсується пониженням повної енергії при утворенні атомами хімічного зв'язку в сполуках. Із цих чотирьох функцій  $|s\rangle$ ,  $|p_x\rangle$ ,  $|p_y\rangle$ ,  $|p_z\rangle$  можна утворювати лінійні комбінації, які і будуть забезпечувати мінімум енергії у сполуках. Нагадаємо, що  $|s\rangle = Y_{0,0} = 1/\sqrt{4\pi}$ . Така процедура називається  $sp^3$ -гібридизацією електронних станів. Утворимо ці лінійні комбінації так, щоб імовірності перебування електрона в кожному з нових станів були однаковими. Наприклад, перший новий стан

$$|1\rangle = C(|s\rangle + |p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle).$$

Унаслідок того, що  $s$ - та  $p$ -стани є ортогональними між собою,

$$\langle s|p_x\rangle = 0, \quad \langle p_x|p_y\rangle = 0,$$

$$\langle s|p_y\rangle = 0, \quad \langle p_x|p_z\rangle = 0,$$

$$\langle s|p_z\rangle = 0, \quad \langle p_y|p_z\rangle = 0,$$

з умови нормування  $\langle 1|1\rangle = 1$  знаходимо  $C = 1/2$ . Наступну функцію  $|2\rangle$  підберемо так, щоб вона мала ті ж властивості і була ортогональною до  $|1\rangle$ :

$$|2\rangle = \frac{1}{2}(|s\rangle - |p_x\rangle - |p_y\rangle + |p_z\rangle).$$

Легко переконатись, що  $\langle 1|2\rangle = 0$ . Наступні дві функції  $|3\rangle$  та  $|4\rangle$  знайдемо, використовуючи дві можливості: перший раз поміняємо місцями знак “+” перед  $|p_z\rangle$  із знаком “-” перед  $|p_y\rangle$ , а другий раз із знаком “-” перед  $|p_x\rangle$ . Остаточні чотири ортонормованих стани мають такий вигляд:

$$|1\rangle = \frac{1}{2}(|s\rangle + |p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle),$$

$$|2\rangle = \frac{1}{2}(|s\rangle - |p_x\rangle - |p_y\rangle + |p_z\rangle),$$

$$|3\rangle = \frac{1}{2}(|s\rangle - |p_x\rangle + |p_y\rangle - |p_z\rangle),$$

$$|4\rangle = \frac{1}{2}(|s\rangle + |p_x\rangle - |p_y\rangle - |p_z\rangle).$$

Визначимо напрямки зв'язків, що утворюються на базі цих станів. Оскільки  $|s\rangle$ -стан є сферично-симетричним, то напрямки визначаються знаками біля  $|p\rangle$ -станів. Перший стан  $|1\rangle$  характеризується максимумом у напрямку діагоналі першого октанта, утвореного осями  $(x, y, z)$ , другий стан  $|2\rangle$  — у напрямку діагоналі октанта, що утворений осями  $(-x, -y, z)$ . Стан  $|3\rangle$  напрямлений уздовж діагоналі октанта  $(-x, y, -z)$ , а стан  $|4\rangle$  — по діагоналі октанта  $(x, -y, -z)$ .

Максимуми розподілу електронних хмар утворюють тетраедричну структуру. Тобто якщо в центр тетраедра помістити атом вуглецю, то максимуми густин електронних хмар напрямлені до вершин тетраедра. Тому чотири хвильові функції  $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, |4\rangle$  називають тетраедрними орбіталями. Якщо “під'єднати” до кожного з чотирьох електронів на цих орбіталях по електрону від атомів водню, то отримаємо молекулу метану  $\text{CH}_4$  (див. рис. 70). Таку ж структуру мають молекули  $\text{CCl}_4$  та  $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ . Ці ж орбіталі утворюють хімічний зв'язок у молекулах фреону.

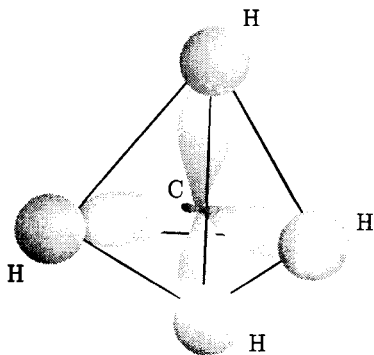


Рис. 70. Молекула метану.

Інші лінійні комбінації  $|s\rangle$ - та  $|p\rangle$ -станів мінімізують енергію в молекулі етилену  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Цю молекулу ми вже досліджували під час вивчення принципу суперпозиції в прикладі 3 з §3. Читачеві корисно буде повернутись до нього. В етилені гібридується

$|s\rangle$ - та лише дві  $|p\rangle$ -орбіталі, а не три, як це було в попередньому випадку. Нехай це будуть  $|p_x\rangle$ - та  $|p_y\rangle$ -орбіталі. Утворимо з них та з  $|s\rangle$ -орбіталі три нові функції, які описують розподіл електронної густини з максимумами в площині  $xOy$  і утворюють між собою кути в  $120^\circ$ , як зображено на рис. 71.

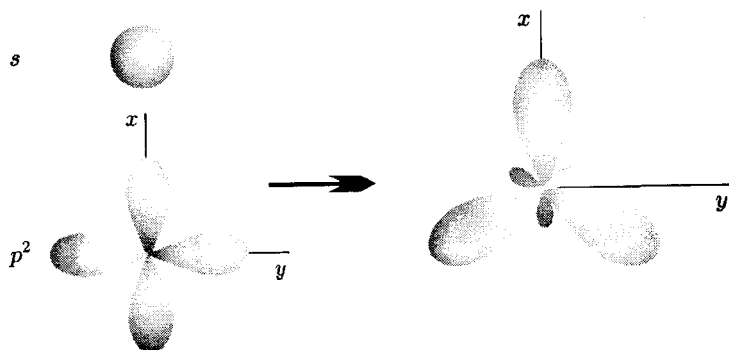


Рис. 71.  $sp^2$ -гібридизація в молекулі етилену.

Утворимо стани згідно з рисунком:

$$|1\rangle = A(C_1|s\rangle + |p_x\rangle),$$

$$|2\rangle = B(C_2|s\rangle - |p_x\rangle \cos 60^\circ + |p_y\rangle \cos 30^\circ),$$

$$|3\rangle = C(C_3|s\rangle - |p_x\rangle \cos 60^\circ - |p_y\rangle \cos 30^\circ).$$

З урахуванням умов нормування цих функцій

$$\langle 1|1\rangle = 1, \quad \langle 2|2\rangle = 1, \quad \langle 3|3\rangle = 1$$

отримаємо вирази для сталих нормування  $A$ ,  $B$ ,  $C$  через  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ :

$$|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{C_1^2 + 1}}(C_1|s\rangle + |p_x\rangle),$$

$$|2\rangle = \frac{1}{\sqrt{C_2^2 + 1}} \left( C_2 |s\rangle - \frac{1}{2} |p_x\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} |p_y\rangle \right),$$

$$|3\rangle = \frac{1}{\sqrt{C_3^2 + 1}} \left( C_3 |s\rangle - \frac{1}{2} |p_x\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2} |p_y\rangle \right).$$

Не втрачаючи загальності розгляду, вважаємо  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  дійсними величинами.

Накладемо на ці стани умови ортогональності:

$$\langle 1|2\rangle = 0, \quad \langle 1|3\rangle = 0, \quad \langle 2|3\rangle = 0.$$

Із цих умов легко одержуємо відповідні рівняння для величин  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ :

$$C_1 C_2 - \frac{1}{2} = 0,$$

$$C_1 C_3 - \frac{1}{2} = 0,$$

$$C_2 C_3 + \left(\frac{1}{2}\right)^2 - \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^2 = 0.$$

Із перших двох рівнянь цієї системи знаходимо, що  $C_2 = C_3$ , з останніх двох —  $C_1 = C_2$ . Отже,  $C_1 = C_2 = C_3 = \pm 1/\sqrt{2}$ . Фіксуємо знак "+". Остаточно, приєднуючи стан  $|4\rangle = |p_z\rangle$ , отримуємо орбіталі  $sp^2$ -гібридизації:

$$|1\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} \left( \frac{1}{\sqrt{2}} |s\rangle + |p_x\rangle \right),$$

$$|2\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} \left( \frac{1}{\sqrt{2}} |s\rangle - \frac{1}{2} |p_x\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} |p_y\rangle \right),$$

$$|3\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} \left( \frac{1}{\sqrt{2}} |s\rangle - \frac{1}{2} |p_x\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2} |p_y\rangle \right),$$

$$|4\rangle = |p_z\rangle.$$



Перші три орбіталі лежать у площині, що є перпендикулярною до напрямку орбіталі  $|4\rangle$ .

При утворенні молекули  $C_2H_4$  атоми водню під'єднуються до орбіталей  $|2\rangle$ ,  $|3\rangle$  атомів вуглецю. Орбіталі  $|1\rangle$  атомів вуглецю сильно перекриваються і утворюють  $\sigma$ -зв'язок. Перекриття станів  $|4\rangle$  утворює  $\pi$ -зв'язок між атомами. Саме такий набір орбіталей мінімізує енергію цієї молекули, що і пояснює її просторову структуру.

Прикладом потрійного зв'язку між атомами, крім розглянутого вище в молекулі  $N_2$ , є молекула ацетилену  $C_2H_2$ , структурна формула якої є:



У цьому випадку маємо  $sp$ -гібридизацію, коли утворюється лінійна комбінація з хвильових функцій  $|s\rangle$ - та одного з  $|p\rangle$ -станів. Нехай це буде  $|p_x\rangle$ -стан. Легко знаходимо чотири ортонормовані орбіталі:

$$|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|s\rangle + |p_x\rangle),$$

$$|2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|s\rangle - |p_x\rangle),$$

$$|3\rangle = |p_y\rangle,$$

$$|4\rangle = |p_z\rangle.$$

Стан  $|1\rangle$  має максимум розподілу електронної густини в додатному напрямку осі  $x$ , стан  $|2\rangle$  — у від'ємному. При утворенні молекули  $C_2H_2$  атоми водню вступають у зв'язок з атомами вуглецю через стани  $|2\rangle$ . Стани  $|1\rangle$  атомів вуглецю, перекриваючись, утворюють сильний  $\sigma$ -зв'язок, а перпендикулярні до нього два  $\pi$ -зв'язки утворені перекриттям станів  $|3\rangle$  та  $|4\rangle$  одного з атомів вуглецю із цими ж станами іншого атома вуглецю.

Такі цікаві молекули, як бензол, бутадієн та інші, ми розглядали в попередніх розділах та прикладах до них. Тепер читачеві було б повчально повернутись до цих прикладів. Характери одинарних та подвійних зв'язків у них є такими ж, як у щойно розглянутих молекулах.

На цьому ми завершимо аналіз властивостей хімічного зв'язку. Зазначимо лише, що існують й інші типи міжатомних зв'язків. Йонний зв'язок між атомами реалізується, коли розподіл електронної густини в системі відповідає переходові електрона від одного атома до іншого. Він утворюється внаслідок кулонівського притягання між різноіменними йонами. Прикладом цього є молекула кухонної солі  $\text{NaCl}$ . Узагалі кажучи, різку межу між ковалентним та йонним зв'язком встановити неможливо. Завжди є деякий ступінь йонності зв'язку, який, між іншим, вимірюють спектральним методом, що ґрунтується на явищі ядерного квадрупольного резонансу (див. §35).

У металах зв'язок між йонами, які “занурені” в електронну рідину (електронний газ), є прикладом металічного типу зв'язку. Тут кулонівське відштовхування між йонами на деяких характерних відстанях компенсується силами притягання, які виникають унаслідок їх екранування електронною рідиною. Це екранування є колективним багаточастинковим ефектом і залежить від густини електронної підсистеми, а характерні відстані і є тими рівноважними міжйонними відстанями, які реалізуються в кристалічних, аморфних та рідких металах.

Вандерваальсівський тип зв'язку між атомами ми розглянемо докладно в наступному параграфі.

Ще один тип зв'язку — водневий. Прикладом речовини, де він реалізується, є вода. У молекулі  $\text{H}_2\text{O}$  частина електронної хмари водню зміщена до кисню і таким чином частково “оголений” протон може притягуватись до електронегативного кисню іншої молекули. Водневий зв'язок має особливо велике значення в хімії білка і процесах обміну в живих організмах.

## § 80. Сили Ван дер Ваальса

Розглянемо два нейтральних атоми  $A$  і  $B$  із зарядами ядер  $Z_A$  і  $Z_B$ . Гамільтоніан такої системи складається із суми гамільтоніанів ізольованих атомів  $\hat{H}_A$  та  $\hat{H}_B$  та енергії кулонівської взаємодії  $U$  ядра та електронів атома  $A$  з усіма частинками атома  $B$ :

$$\hat{U} = \frac{Z_A Z_B e^2}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} + \sum_{i=1}^{Z_A} \sum_{j=1}^{Z_B} \frac{e^2}{|\mathbf{R}_A + \mathbf{r}_{Ai} - \mathbf{R}_B - \mathbf{r}_{Bj}|}$$

$$- \sum_{i=1}^{Z_A} \frac{Z_B e^2}{|\mathbf{R}_A + \mathbf{r}_{Ai} - \mathbf{R}_B|} - \sum_{j=1}^{Z_B} \frac{Z_A e^2}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B - \mathbf{r}_{Bj}|}.$$

Тут  $\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B$  — координати ядер атомів  $A$  та  $B$ ;  $\mathbf{r}_{Ai}, \mathbf{r}_{Bj}$  — радіус-вектори  $i$ -го електрона атома  $A$  і  $j$ -го електрона атома  $B$  відносно своїх ядер:  $\mathbf{r}_{Ai} = \mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A$ ,  $\mathbf{r}_{Bj} = \mathbf{r}_j - \mathbf{R}_B$ . Електрони в атомі  $A$  нумеруємо індексом  $i$ , а в атомі  $B$  — індексом  $j$ . Перший доданок в операторі  $\hat{U}$  зображає енергію кулонівського відштовхування між ядрами. Другий доданок — це енергія відштовхування між електронами атома  $A$  та електронами атома  $B$ . Третій доданок є енергією притягання електронів атома  $A$  ядром атома  $B$ . Нарешті останній доданок — це енергія притягання електронів атома  $B$  ядром атома  $A$ . Таким чином, оператор  $\hat{U}$  описує енергію міжатомної взаємодії.

Ми поставимо собі за мету розрахувати енергію взаємодії між атомами залежно від відстані між ними. Будемо розглядати оператор  $\hat{U}$  як збурення, вважаючи гамільтоніаном нульової задачі оператор  $\hat{H}_A + \hat{H}_B$ , а хвильовою функцією нульового наближення — добуток хвильових функцій атомів  $A$  та  $B$ . Знайдемо поправки до енергій атомів методом стандартної теорії збурень. Спочатку зробимо деякі прості перетворення в операторі  $\hat{U}$ . Використовуючи оператор зміщення, запишемо вираз під сумами в другому доданку в  $\hat{U}$  так:

$$e^{\mathbf{r}_{Ai} \nabla} e^{-\mathbf{r}_{Bj} \nabla} \frac{1}{R} = \frac{1}{|\mathbf{R} + \mathbf{r}_{Ai} - \mathbf{r}_{Bj}|},$$

де радіус-вектор міжатомної взаємодії  $\mathbf{R} = \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B$ , а в операторі градієнта похідні беруться за компонентами вектора  $\mathbf{R}$ . Подібно виписуємо і наступні доданки оператора  $\hat{U}$ . У результаті

$$\hat{U} = \sum_{i=1}^{Z_A} \sum_{j=1}^{Z_B} (e^{\mathbf{r}_{Ai} \nabla} - 1) (e^{-\mathbf{r}_{Bj} \nabla} - 1) \frac{e^2}{R}.$$

Якщо ввести оператори зарядів

$$\hat{Q}_A = e \sum_{i=1}^{Z_A} (e^{\mathbf{r}_{Ai} \nabla} - 1),$$

тоді вираз для енергії міжатомної взаємодії набуває компактного вигляду

$$\hat{U} = \hat{Q}_A \hat{Q}_B^+ \frac{1}{R}.$$

Формальний розклад експоненти в ряд у виразах для  $\hat{Q}_A, \hat{Q}_B$  породжує оператори дипольних, квадрупольних і вищих мультипольних моментів:

$$\hat{Q}_A = (d^A \nabla) + \dots,$$

де оператор дипольного моменту

$$d^A = e \sum_{i=1}^{Z_A} r_{Ai}.$$

Випишемо тепер ряд теорії збурень для повної енергії атомів, що знаходяться в основному стані:

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots$$

Енергія нульового наближення складається із суми енергій основних станів атомів  $E_0^A$  та  $E_0^B$ :

$$E^{(0)} = E_0^A + E_0^B.$$

Перша поправка

$$E^{(1)} = \langle 0 | \hat{U} | 0 \rangle,$$

розраховується на хвильовій функції нульового наближення основного стану системи  $|0\rangle = |0_A\rangle |0_B\rangle$ , де  $|0_A\rangle, |0_B\rangle$  — хвильові функції основного стану ізольованих атомів. Унаслідок того, що середні значення дипольного моменту атома в основному стані дорівнюють нулеві  $\langle 0_A | d^A | 0_A \rangle = 0$ ,  $\langle 0_B | d^B | 0_B \rangle = 0$ , то перша поправка  $E^{(1)} = 0$ . Тому необхідно розрахувати другу поправку. Випишемо для неї загальний вираз:

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

тут  $n = (n_A, n_B)$ ,  $m = (m_A, m_B)$  — квантові числа, що нумерують стани системи двох атомів, де  $n_A, m_A$  та  $n_B, m_B$  — квантові числа

для ізолюваних атомів,  $U_{mn}$  — матричний елемент оператора  $\hat{U}$ . Друга поправка для енергії основного стану, якщо в явній формі розписати матричний елемент

$$U_{m0} = \langle m | \hat{U} | 0 \rangle = \langle m_A | \hat{Q}_A | 0_A \rangle \langle m_B | \hat{Q}_B^+ | 0_B \rangle \frac{1}{R},$$

має такий вигляд

$$E_0^{(2)} = \sum_{m_A, m_B} \frac{|\langle m_A | \hat{Q}_A | 0_A \rangle \langle m_B | \hat{Q}_B^+ | 0_B \rangle \frac{1}{R}|^2}{E_0^A - E_{m_A}^A + E_0^B - E_{m_B}^B}.$$

Оскільки різниця енергій, яка входить у знаменник виразу для  $E_0^{(2)}$ , має від'ємний знак:

$$E_0^{(0)} - E_m^{(0)} = E_0^A - E_{m_A}^A + E_0^B - E_{m_B}^B < 0,$$

то друга поправка до енергії основного стану є від'ємною величиною. Це означає, що взаємодія між атомами, яка описується поправкою  $E_0^{(2)}$ , має характер притягання.

Розглянемо випадок, коли беремо до уваги лише дипольний момент в операторах зарядів:

$$\langle m_A | \hat{Q}_A | 0_A \rangle = \langle m_A | \mathbf{d}^A | 0_A \rangle \nabla,$$

$$\langle m_B | \hat{Q}_B^+ | 0_B \rangle = -\langle m_B | \mathbf{d}^B | 0_B \rangle \nabla.$$

У цьому наближенні після простих обчислень отримаємо

$$E^{(2)} = -\frac{\text{const}}{R^6},$$

де

$$\text{const} = \sum_{m_A, m_B} \frac{|3 (\mathbf{d}_{m_A,0}^A \mathbf{n}) (\mathbf{d}_{m_B,0}^B \mathbf{n}) - (\mathbf{d}_{m_A,0}^A \mathbf{d}_{m_B,0}^B)|^2}{E_{m_A}^A - E_0^A + E_{m_B}^B - E_0^B},$$

$$\mathbf{d}_{m_A,0}^A = \langle m_A | \mathbf{d}^A | 0_A \rangle,$$

$$\mathbf{d}_{m_B,0}^B = \langle m_B | \mathbf{d}^B | 0_B \rangle,$$

одичинний вектор  $\mathbf{n} = \mathbf{R}/R$ , причому  $\text{const} > 0$ .

Знайдений вираз для енергії міжатомного притягання називають енергією вандерваальсівської взаємодії. Як бачимо, на протигагу обмінним взаємодіям, сили Ван дер Ваальса спадають за степеневим законом  $\sim 1/R^6$ . Вони приводять до виникнення від'ємних значень на кривих потенціальної взаємодії між атомами, які не утворюють стійких молекул. Ці потенціальні ями є мілкими і розташовані на віддальх, які є значно більшими, ніж міжатомні відстані в стійких молекулах. Зокрема для атомарного поляризованого водню, про який йшлося у відступі до §77, потенціальна яма глибиною  $\sim 5^\circ\text{K}$  розташована на відстані між атомами  $\sim 4 \text{ \AA}$ .

Постійну величину у виразі для енергії вандерваальсівської взаємодії можна записати у вигляді  $\text{const} = \epsilon R_0^6$ , де характерна довжина  $R_0$  є порядку борівського радіуса,  $R_0 \sim a_B$ , а характерна енергія  $\epsilon \sim e^2/a_B$ . Зокрема для взаємодії між двома атомами водню  $\epsilon \simeq 6.5e^2/a_B$ , для двох атомів гелію  $\epsilon \simeq 1.6e^2/a_B$  при  $R_0 = a_B$ . Зазначимо, що саме сили Ван дер Ваальса є відповідальними за скраплення газу з нейтральних атомів і утворення стійкого рівноважного рідкого стану з від'ємним значенням повної енергії.

Важливим випадком міжатомної взаємодії є так звана резонансна взаємодія. Вона виникає в системі однакових атомів, частина з яких знаходиться в основному, а частина в збудженому станах. Для випадку двох атомів, один з яких є в основному стані  $\psi_0$ , а інший в збудженому —  $\psi_n$ , хвильова функція системи  $\psi(1, 2)$  унаслідок виродження є в нульовому наближенні лінійною комбінацією добутків хвильових функцій:

$$\psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_0(1)\psi_n(2) \pm \psi_0(2)\psi_n(1)].$$

У цьому випадку поправка до енергії нульового наближення виникає вже в першому порядку теорії збурень, і отже, вона є пропорційною до  $1/R^3$ , а не до  $1/R^6$ , як для сил Ван дер Ваальса.

## ГЛАВА XII

### ТЕОРІЯ РОЗСІЯННЯ

#### § 81. Амплітуда розсіяння

Одним із потужних експериментальних методів дослідження будови субатомних систем, атомних ядер, атомів, молекул, конденсованих тіл є бомбардування їх частинками. У результаті зіткнень частинок вони відхиляються від свого початкового напрямку руху, при цьому можуть змінювати або не змінювати свій внутрішній стан. Цей процес називають розсіянням частинок. Вимірювання цих відхилень і змін внутрішнього стану дозволяють робити висновки про характер міжчастинкової взаємодії, просторову структуру частинок, а також про структуру їхнього енергетичного спектра. Нагадаємо, що саме існування атомного ядра встановив у 1911 році Е. Резерфорд у дослідях з розсіяння  $\alpha$ -частинок на тонких пластинках золота. Якщо частинки, що розсіюються, не змінюють свого внутрішнього стану, то таке розсіювання називають пружним. При непружному розсіянні внутрішній стан системи змінюється. Наприклад, розсіювання електронів атомами є непружним, якщо атоми в результаті зіткнень з електронами переходять у збуджений стан. У цьому параграфі ми зупинимось на аналізі процесів пружного розсіяння.

Експеримент з розсіяння, у якому є пучок частинок, мішень і детектор, повинен проводитись при виконанні таких умов, як тотожність частинок падаючого на мішень пучка і достатнє їх розділення в часі. Це необхідно для того, щоб падаючі частинки взаємодіяли з частинками мішені незалежно і щоб детектор фіксував їх окремо. Пучок повинен бути досить вузьким: його поперечні розміри мусять бути меншими за мішень. У свою чергу мішень має бути хімічно однорідною, а товщина її достатньо малою, щоб запобігти багатократному розсіянню. Ми будемо вважати, що всі ці умови виконані, і як модель розглянемо розсіяння

однієї частинки маси  $m_1$  на іншій частинці маси  $m_2$ , координати яких є  $\mathbf{r}_1$  та  $\mathbf{r}_2$ , а взаємодія між ними описується потенціальною енергією  $U(\mathbf{r})$ , де відносний радіус-вектор  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ . Як ми знаємо, задача про рух двох тіл зводиться до задачі про рух однієї частинки з приведеною масою  $m$  ( $1/m = 1/m_1 + 1/m_2$ ) в полі  $U(\mathbf{r})$  нерухомого силового центра (див. §36). Це здійснюється переходом до системи координат, у якій центр мас частинок є нерухомим. Кут розсіяння в системі центра мас позначимо через  $\theta$ . Він пов'язаний простими співвідношеннями з кутами розсіяння частинок  $\theta_1$  та  $\theta_2$  в лабораторній системі, тобто в системі координат, у якій, наприклад, друга частинка (мішень) до зіткнення була нерухомою:

$$\operatorname{tg} \theta_1 = \frac{m_2 \sin \theta}{m_1 + m_2 \cos \theta}, \quad \theta_2 = \frac{\pi - \theta}{2}.$$

Ці формули легко знаходимо з означень лабораторної системи та системи центра мас з урахуванням закону збереження імпульсу. Для частинок з рівними масами  $\theta_1 = \theta/2$ ,  $\theta_2 = (\pi - \theta)/2$ , так що сума  $\theta_1 + \theta_2 = \pi/2$ . Тобто частинки розлітаються після зіткнення під прямим кутом. Надалі ми будемо працювати в системі центра мас.

На великих віддальх від силового центра частинка, що налітає на нього, рухається вільно і її енергія дорівнює  $\hbar^2 k^2 / 2m$ , де  $\mathbf{k}$  — хвильовий вектор,  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$  — імпульс частинки. Усі ці величини є заданими за умовами експерименту. Хвильова функція частинки є плоскою хвилею

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}.$$

Ми нормуємо її на великий об'єм періодичності  $V$ , у якому знаходиться експериментальна установка для дослідження процесів розсіяння. Після розсіяння на силовому центрі частинка також здійснює вільний рух з імпульсом  $\mathbf{p}' = \hbar \mathbf{k}'$ . Оскільки ми розглядаємо пружні зіткнення, то енергія частинки зберігається:

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m}.$$

Таким чином,  $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$  і змінюється лише напрямок руху частинки (див. рис. 72).



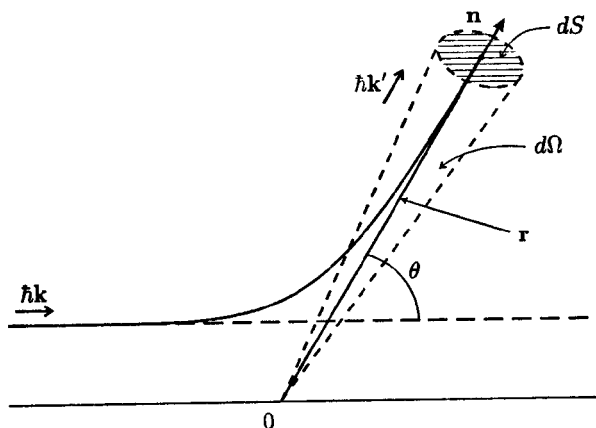


Рис. 72. Розсіяння частинки з приведеною масою на силовому центрі.

Отже, постановка задачі в теорії розсіяння є іншою, ніж у задачі на знаходження власних функцій і власних значень оператора Гамільтона. Оскільки енергія частинки  $\hbar^2 k^2 / 2m$  є величиною заданою, то задача полягає в розв'язуванні рівняння Шредингера для хвильової функції  $\psi(\mathbf{r})$ :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \right\} \psi(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \psi(\mathbf{r}).$$

Центральним поняттям теорії зіткнень є ефективний переріз розсіяння. Зупинимось на його визначенні. Для цього обчислимо густину потоку для налітаючої частинки

$$\mathbf{j}_0 = \frac{\hbar}{2mi} \{ \psi_{\mathbf{k}}^* \nabla \psi_{\mathbf{k}} - \psi_{\mathbf{k}} \nabla \psi_{\mathbf{k}}^* \} = \frac{\hbar \mathbf{k}}{mV}.$$

Густина потоку для розсіяної частинки

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar}{2mi} \{ \psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^* \},$$

причому тут у хвильовій функції враховуємо лише внесок від розсіяння. У напрямку розсіяння через елемент площі  $dS$  за одиницю часу пройде  $j dS$  частинок. Щоб уникнути непорозумінь, нагадаємо ще раз, що умови експерименту, які ми обговорювали, дозволяють нам розглядати пучок з однієї частинки. Якщо взяти відношення кількості розсіяних частинок до величини падаючого потоку, то ми отримаємо величину

$$d\sigma = \frac{j dS}{j_0},$$

яка називається диференціальним ефективним перерізом розсіяння і має розмірність площі. Уведемо одиничний вектор  $\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$  уздовж напрямку руху частинки, тоді вектор  $d\mathbf{S} = \mathbf{n} dS$ , де  $dS$  — величина елемента площі. За означенням елемент тілесного кута  $d\Omega = dS/r^2$ , тому диференціальний переріз розсіяння

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{(\mathbf{j}\mathbf{n})r^2}{j_0}.$$

Саме ця величина вимірюється в експериментах з розсіювання шляхом підрахунку детектором розсіяних частинок. Отже, наше завдання — знайти хвильову функцію розсіяної частинки  $\psi(\mathbf{r})$  на великих віддальх від силового центра. За допомогою цієї функції підрахуємо потік  $\mathbf{j}$  та обчислимо диференціальний переріз розсіяння.

Для виконання цієї програми перетворимо рівняння Шредингера й зобразимо його в інтегральній формі. Почнемо з того, що представимо його так:

$$(\nabla^2 + k^2)\psi(\mathbf{r}) = \frac{2m}{\hbar^2}U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}).$$

Формальний розв'язок цього рівняння запишемо за допомогою функції Гріна  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , яка задовольняє рівняння з  $\delta$ -функцією в правій частині

$$(\nabla^2 + k^2)G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}').$$

Якщо функція  $G$  відома, то загальний розв'язок нашого вихідного рівняння може бути записаний у вигляді

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_k(\mathbf{r}) + \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{2m}{\hbar^2} U(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'.$$

Справді, якщо подіяти на цей вираз оператором  $\nabla^2 + k^2$ , то перший доданок з  $\psi_k(\mathbf{r})$  дає нуль, а дія на  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  під інтегралом дає  $\delta$ -функцію, яка знімає інтегрування, і ми отримаємо праву частину вихідного рівняння.

Для того, щоб знайти функцію Гріна, пригадаємо, що кулонівський потенціал задовольняє рівняння Пуассона:

$$\nabla^2 \frac{1}{R} = -4\pi\delta(\mathbf{R}).$$

Отже, з рівняння для функції Гріна

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = G(\mathbf{R}), \quad \mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$$

при  $k = 0$  отримаємо, що  $G(\mathbf{R}) = -1/4\pi R$ . З іншого боку, якщо  $\mathbf{R} \neq 0$ , функція Гріна повинна мати експонентний вигляд, оскільки права частина рівняння дорівнює нулеві, а другі похідні від функції  $G(\mathbf{R})$  пропорційні їй самій. Таким чином, приймаємо, що

$$G(\mathbf{R}) = -\frac{1}{4\pi R} e^{\alpha R}.$$

Тепер

$$\begin{aligned} \nabla^2 G(\mathbf{R}) &= -\frac{1}{4\pi} \nabla \left\{ e^{\alpha R} \nabla \frac{1}{R} + \frac{1}{R} \nabla e^{\alpha R} \right\} \\ &= -\frac{1}{4\pi} \left\{ e^{\alpha R} \nabla^2 \frac{1}{R} + 2 \left( \nabla \frac{1}{R} \right) (\nabla e^{\alpha R}) + \frac{1}{R} \nabla^2 e^{\alpha R} \right\} \\ &= -\frac{1}{4\pi} \left\{ -4\pi e^{\alpha R} \delta(\mathbf{R}) - \frac{2\alpha}{R^2} e^{\alpha R} + \frac{1}{R} \left[ \frac{2\alpha}{R} + \alpha^2 \right] e^{\alpha R} \right\} \\ &= \delta(\mathbf{R}) + \alpha^2 G(\mathbf{R}), \end{aligned}$$

де множник біля  $\delta$ -функції береться, зрозуміло, при  $\mathbf{R} = 0$ . Звідси випливає, що наш вираз для функції Гріна задовольняє рівняння для неї, якщо  $\alpha^2 + k^2 = 0$ , тобто  $\alpha = \pm ik$ . Отже,

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} e^{\pm ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}.$$

Як бачимо, ми отримали сферичні хвилі. Оскільки нас цікавлять великі значення координати  $r$ , то і для функції  $\psi(\mathbf{r})$ , у рів-

няння якої входить  $G(\mathbf{R})$ , ми також отримуємо сферичну хвилю. Причому знак “+” у показнику експоненти відповідає хвилям, що поширюються від центра (розсіяні хвилі), а знак “-” дає хвилі, що збігаються до центра. Нас цікавить саме розсіяна хвиля, тому рівняння для функції  $\psi(\mathbf{r})$  остаточно запишемо у такому вигляді:

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_k(\mathbf{r}) - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} U(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'.$$

Зазначимо, що це не є розв'язок рівняння Шредингера, оскільки під інтеграл входить шукана функція. Отриманий вираз є точним інтегральним рівнянням для хвильової функції  $\psi(\mathbf{r})$  і лише іншим записом рівняння Шредингера.

Оскільки нас цікавить розв'язок при  $r \rightarrow \infty$ , зробимо деякі прості перетворення. Потенціальна енергія  $U(\mathbf{r}')$  має деякий радіус дії  $r_0$ . Це означає, що при  $r' > r_0$  функція  $U(\mathbf{r}')$  швидко спадає і внеску в інтеграл не дає. Отже, актуальні значення змінної інтегрування  $\mathbf{r}'$  обмежені радіусом  $r_0$ . Тому при  $r \rightarrow \infty$  величина  $r'/r$  є малою. Таким чином, ми можемо скористатись розкладом:

$$\begin{aligned} |\mathbf{r}-\mathbf{r}'| &= \sqrt{r^2 - 2\mathbf{r}\mathbf{r}' + r'^2} = r \sqrt{1 - \frac{2\mathbf{r}\mathbf{r}'}{r^2} + \left(\frac{r'}{r}\right)^2} \\ &\simeq r \left(1 - \frac{\mathbf{r}\mathbf{r}'}{r^2} + \dots\right) = r - \mathbf{n}\mathbf{r}' + \dots, \end{aligned}$$

де одиничний вектор  $\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$ . Якщо зберігати лише ведучі члени асимптотики, то хвильова функція

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_k(\mathbf{r}) - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r} \int e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}',$$

де хвильовий вектор

$$\mathbf{k}' = k\mathbf{n}$$

за величиною збігається з хвильовим вектором налітаючої частинки, а за напрямком руху — розсіяної частинки. Іншими сло-

вами,  $\hbar \mathbf{k}'$  — це імпульс розсіяної частинки. Перепишемо отриманий вираз для хвильової функції так:

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \left\{ e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \frac{e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}}}{r} f \right\},$$

де величину

$$f = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') \sqrt{V} \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$

називають амплітудою розсіяння. Вона відіграє центральну роль у теорії зіткнень. Амплітуда розсіяння залежить від векторів  $\mathbf{k}$  і  $\mathbf{k}'$ , тобто від енергії налітаючої частинки  $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$  і кута розсіяння  $\theta = \widehat{\mathbf{k}'\mathbf{k}}$ :

$$f = f(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = f(k, \theta).$$

Амплітуда розсіяння  $f$  має розмірність довжини.

Знайдемо зв'язок між амплітудою  $f$  і диференціальним перерізом розсіяння. Для цього потрібно знайти потік розсіяних частинок:

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar}{2mi} (\psi_{\text{роз}}^* \nabla \psi_{\text{роз}} - \psi_{\text{роз}} \nabla \psi_{\text{роз}}^*),$$

$$\psi_{\text{роз}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{r} f.$$

Нас цікавить випадок  $r \rightarrow \infty$ . Обчислюємо похідні, залишаючи головний внесок:

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar k}{m} \frac{1}{V} \mathbf{n} |f|^2 \frac{1}{r^2} = j_0 \mathbf{n} |f|^2 \frac{1}{r^2}.$$

Підставляємо цей вираз в означення диференціального перерізу розсіяння і остаточно знаходимо:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f|^2.$$

У границі малих значень енергії  $k \rightarrow 0$  амплітуда розсіяння

$$f = -a,$$

де величину  $a$  часто називають довжиною розсіювання. Вона характеризує радіус дії міжчастинкових взаємодій.

Розглянемо розсіювання тотожних частинок. У цьому випадку нам потрібно певним чином симетризувати хвильову функцію. Залежно від спінового стану і статистики, якій підкоряються частинки, просторова хвильова функція може бути симетричною або антисиметричною щодо їх перестановки. Оскільки ми працюємо в системі центра мас, то хвильова функція відносного руху залежить від радіус-вектора  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ . Перестановка частинок місцями приводить до заміни  $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}$  на  $\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 = -\mathbf{r}$ . У сферичних координатах така заміна означає заміну кута розсіювання  $\theta$  на  $\pi - \theta$ . Отже, належним чином симетризована хвильова функція

$$\psi(\mathbf{r}) = \text{const} \times \left( e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \pm e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \frac{e^{ikr}}{r} [f(\theta) \pm f(\pi - \theta)] \right).$$

Тепер диференціальний переріз розсіювання

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta) \pm f(\pi - \theta)|^2.$$

Якщо система частинок не має визначеного спінового стану, тобто пучок є неполяризованим, то для диференціального перерізу розсіювання беремо суму:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = C_+ |f(\theta) + f(\pi - \theta)|^2 + C_- |f(\theta) - f(\pi - \theta)|^2.$$

Наприклад, для частинок, спіні яких дорівнює  $1/2$ , усіх можливих спінових станів є чотири: один синглетний, коли повний спін  $S = 0$ , і три триплетних стани з проекціями спіну  $m = -1, 0, 1$ , коли повний спін  $S = 1$ . У цьому випадку вагові коефіцієнти  $C_+ = 1/4$ ,  $C_- = 3/4$ .

## § 82. Борнівське наближення

Зупинимося на обчисленні амплітуди розсіювання в так званому борнівському наближенні (М. Борн, 1926). У цьому підході інтегральне рівняння для хвильової функції розв'язуємо методом ітерацій.

У першому борнівському наближенні у вихідний вираз для амплітуди розсіяння

$$f = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') \sqrt{V} \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$

підставляємо першу ітерацію інтегрального рівняння для функції  $\psi(\mathbf{r}')$ , тобто плоску хвилю:

$$\psi(\mathbf{r}') = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}'},$$

$$f = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}} U(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r}.$$

Уведемо коефіцієнт Фур'є енергії міжчастинкової взаємодії

$$\nu_q = \int e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} U(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

тут  $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$  — імпульс передачі, причому

$$q = |\mathbf{k}' - \mathbf{k}| = \sqrt{k'^2 - 2\mathbf{k}\mathbf{k}' + k^2} = k\sqrt{2 - 2\cos\theta} = 2k \sin \frac{\theta}{2}.$$

Отже, амплітуда розсіяння в першому борнівському наближенні

$$f = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \nu_q,$$

а диференціальний переріз

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| \frac{m}{2\pi\hbar^2} \nu_q \right|^2.$$

Борнівське наближення застосовне за умови, що потенціальна енергія може розглядатись як збурення. Це означає, що енергія й імпульс налітаючої частинки повинні бути достатньо великими.

Як приклад розглянемо розсіювання на кулонівському потенціалі  $U(\mathbf{r}) = Ze^2/r$ . Оскільки коефіцієнт Фур'є

$$\nu_q = \frac{4\pi e^2 Z}{q^2},$$

то диференціальний переріз розсіяння

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| \frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{4\pi e^2 Z}{q^2} \right|^2 = \left| \frac{2m}{\hbar^2} \frac{e^2 Z}{(2k \sin(\theta/2))^2} \right|^2$$

або

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Ze^2}{4E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \theta/2},$$

де енергія налітаючої частинки  $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ . Ця формула збігається з відомою формулою Резерфорда, яка отримана методами класичної механіки. Формула Резерфорда не працює при малих кутах розсіяння, коли  $\theta \rightarrow 0$ . Зауважимо, що точний квантовомеханічний розв'язок цієї задачі дає цей же результат. Виявляється, що в точному розв'язку модуль амплітуди розсіяння дорівнює борнівському наближенню — “набігає” лише фаза. Отже, класична і квантова механіка дають для диференціального перерізу розсіяння в кулонівському полі однаковий результат.

### § 83. Розсіяння електронів на атомі

Проведемо розрахунок диференціального перерізу розсіяння електронів на атомі без урахування обмінних ефектів, тобто не симетризуючи хвильові функції електрона, що налітає на атом, з хвильовими функціями електронів, які є в атомі. Уведемо потенціал поля  $\varphi$  так, що потенціальна енергія електрона в полі атома

$$U = e\varphi.$$

Потенціал  $\varphi$  задовольняє рівняння Пуассона:

$$\Delta\varphi = -4\pi\rho,$$

де  $\rho$  — густина зарядів атома. Вона враховує заряд ядра і заряд атомних електронів, розподілених з густиною  $n(\mathbf{r})$

$$\rho = Z|e|\delta(\mathbf{r}) + en(\mathbf{r}),$$



нагадаємо, що заряд електрона  $e = -|e|$ . Запишемо розклади Фур'є:

$$\varphi = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \varphi_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}},$$

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

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} n_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}.$$

Для коефіцієнтів Фур'є цих величин рівняння Пуассона дає:

$$-q^2 \varphi_{\mathbf{q}} = -4\pi(Z|e| + e n_{\mathbf{q}}),$$

$$\varphi_{\mathbf{q}} = \frac{4\pi|e|}{q^2} (Z - n_{\mathbf{q}}).$$

Коефіцієнт Фур'є енергії взаємодії

$$\nu_{\mathbf{q}} = \int U(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = e\varphi_{\mathbf{q}} = -\frac{4\pi e^2}{q^2} (Z - n_{\mathbf{q}}),$$

де фур'є-образ електронної густини

$$n_{\mathbf{q}} = \int n(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}.$$

Таким чином, амплітуда розсіяння в борнівському наближенні  $f = -m\nu_{\mathbf{q}}/2\pi\hbar^2$ , а диференціальний переріз розсіяння

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| \frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{4\pi e^2}{q^2} (Z - n_{\mathbf{q}}) \right|^2.$$

У цій формулі приведена маса  $m = m_e$ , де  $m_e$  — маса електрона. Проаналізуємо отриманий вираз при малих значеннях імпульсу передачі  $\mathbf{q}$ :

$$n_{\mathbf{q}} = \int n(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$- i \int \mathbf{q}\mathbf{r} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \int (\mathbf{q}\mathbf{r})^2 n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \dots = Z - \frac{q^2}{6} \overline{r^2} + \dots,$$

де

$$\overline{r^2} = \int r^2 n(r) dr.$$

Другий доданок із скалярним добутком  $\mathbf{qr}$  у цьому розкладі при інтегруванні за кутом  $\theta$  дає нуль, а в третьому доданку від усереднення  $\cos^2 \theta$  виникає множник  $1/3$ . Диференціальний переріз у цій границі є скінченною величиною:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| \frac{2me^2}{\hbar^2} \frac{1}{6} \overline{r^2} \right|^2 = \left( \frac{\overline{r^2}}{3a_B} \right)^2, \quad a_B = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}.$$

Таким чином, на відміну від випадку кулонівського потенціалу, урахування електронної структури атома робить застосовним борнівське наближення і при малих кутах розсіяння  $\theta$ .

При великих значеннях імпульсу передачі  $\mathbf{q}$  величина  $n_q \rightarrow 0$  і ми отримуємо формулу Резерфорда:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| \frac{2me^2}{\hbar^2 q^2} Z \right|^2.$$

## § 84. Метод парціальних хвиль

У центральному полі  $U = U(r)$  момент імпульсу є інтегралом руху, тому стани з різними значеннями орбітального квантового числа  $l$  будуть давати в розсіяння незалежні внески. Отже, переріз розсіяння може бути зображений у вигляді суми парціальних перерізів розсіяння для певних значень орбітального квантового числа. Нашим завданням є знайти цей вираз.

Будь-який розв'язок рівняння Шредингера може бути зображений (див. §36) у вигляді розкладу за добутками сферичної функції  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  на радіальну функцію  $R_{E,l}(r)$ , яка задовольняє рівняння

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + U \right\} \chi_l = E \chi_l,$$

$$R_{E,l}(r) = \frac{\chi_l}{r}, \quad \chi_l = \chi_l(r).$$

Тут ми розглядаємо випадок неперервного спектра, коли енергія  $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ , тому для радіальної функції  $\chi_l$  маємо рівняння:

$$-\chi_l'' + \frac{l(l+1)}{r^2} \chi_l + \frac{2m}{\hbar^2} U \chi_l - k^2 \chi_l = 0,$$

похідні функції  $\chi_l$  за  $r$  позначено штрихами. У теорії розсіяння нас цікавлять розв'язки рівняння при  $r \rightarrow \infty$ . Аналіз виписаних рівнянь для цього випадку ми провели раніше в §36. Тут, однак, нас цікавитимуть і фази хвильових функцій, тому зробимо детальніший аналіз радіального рівняння Шредингера.

Почнемо з вільної частинки ( $U = 0$ ). Точний розв'язок рівняння для функції  $\chi_l$  легко знаходимо підстановкою

$$\chi_l = r^{l+1} u_l.$$

Рівняння для нової функції  $u_l$  має вигляд

$$u_l'' + \frac{2(l+1)}{r} u_l' + k^2 u_l = 0.$$

Продиференціюємо це рівняння за  $r$ :

$$u_l''' - \frac{2(l+1)}{r^2} u_l' + \frac{2(l+1)}{r} u_l'' + k^2 u_l' = 0.$$

Уведемо функцію  $w_l$  шляхом заміни  $u_l' = r w_l$  і знаходимо наступне рівняння:

$$w_l'' + \frac{2(l+2)}{r} w_l' + k^2 w_l = 0.$$

Порівняємо це рівняння з рівнянням для функції  $u_{l+1}$ :

$$u_{l+1}'' + \frac{2(l+2)}{r} u_{l+1}' + k^2 u_{l+1} = 0.$$

Звідси очевидно, що  $w_l = u_{l+1}$ . Отже, ми знайшли таке співвідношення:

$$u_{l+1} = \frac{1}{r} u_l',$$

або

$$u_l = \frac{1}{r} u_{l-1}'.$$

Далі

$$u_l = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} u_{l-1} = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} u_{l-2} = \dots = \left( \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right)^l u_0.$$

Таким чином, ураховуючи, що  $u_0 = \chi_0/r$ ,

$$u_l = \left( \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right)^l \frac{\chi_0}{r}.$$

Випишемо тепер рівняння для функції  $\chi_0$ :

$$\chi_0'' + k^2 \chi_0 = 0.$$

Розв'язок цього осциляторного рівняння повинен забезпечити скінченність радіальної функції  $R = \chi_0/r$  на малих відстанях, тому

$$\chi_l = C \sin kr.$$

Знайдемо сталу  $C$  з умови нормування для неперервного спектра, нормуючи хвильові функції на  $\delta$ -функцію від модулів хвильових векторів  $k$ :

$$\int_0^\infty R_{k',l}(r) R_{k,l}(r) r^2 dr = \delta(k' - k).$$

Тут і далі ми будемо приписувати радіальній функції, крім орбітального квантового числа  $l$ , квантове число  $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$ , що визначає енергію. У нашому випадку ця умова нормування дає:

$$C^2 \int_0^\infty \sin k'r \sin kr dr = \delta(k' - k),$$

або

$$\frac{C^2}{2} \int_{-\infty}^\infty \sin k'r \sin kr dr = \delta(k' - k).$$

Розпишемо ліву частину:

$$\begin{aligned} & \frac{C^2}{2} \left( \frac{1}{2i} \right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \left( e^{ik'r} - e^{-ik'r} \right) \left( e^{ikr} - e^{-ikr} \right) dr \\ &= -\frac{C^2}{8} \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ e^{i(k'+k)r} + e^{-i(k'+k)r} - e^{i(k'-k)r} - e^{-i(k'-k)r} \right\} dr \\ &= -\frac{C^2}{8} 2\pi \left\{ 2\delta(k' + k) - 2\delta(k' - k) \right\}. \end{aligned}$$

Ми використали тут для  $\delta$ -функції таке зображення:

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(k'-k)r} dr = \delta(k' - k).$$

Оскільки хвильові вектори  $k'$  та  $k$  є додатними величинами і за умовою задачі в теорії розсіювання не дорівнюють нулеві  $k' > 0$ ,  $k > 0$ , то  $\delta(k' + k) = 0$ . Отже, ліва частина рівняння умови нормування дорівнює  $\delta(k' - k)\pi C^2/2$  і  $\pi C^2/2 = 1$ . Тому

$$C = \sqrt{\frac{2}{\pi}},$$

$$\chi_0 = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sin kr.$$

Таким чином,

$$u_l = \left( \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right)^l \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin kr}{r}$$

і точний розв'язок радіального рівняння Шредингера для вільної частинки має вигляд

$$R_{k,l}(r) = C_l \sqrt{\frac{2}{\pi}} r^l \left( \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right)^l \frac{\sin kr}{r},$$

де сталу нормування  $C_l$  нам необхідно ще знайти.

Ведучий член асимптотики при  $r \rightarrow \infty$  відшукаємо, якщо похідні брати лише від синуса:

$$\begin{aligned} R_{k,l}(r) &\simeq C_l \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{r} \left( \frac{d}{dr} \right)^l \sin kr = k C_l \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{r} \left( \frac{d}{dr} \right)^{l-1} \cos kr \\ &= -k C_l \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{r} \left( \frac{d}{dr} \right)^{l-1} \sin \left( kr - \frac{\pi}{2} \right) \\ &= \dots = (-k)^l C_l \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{r} \sin \left( kr - l \frac{\pi}{2} \right). \end{aligned}$$

Саме ведучий член асимптотики і визначає інтеграл нормування, оскільки решта у порівнянні з ним (розбіжним при  $k' = k$ ) дають зникаюче малий внесок. Тому сталу  $C_l$  знаходимо з умови нормування цього асимптотичного виразу:

$$\left| k^l C_l \sqrt{\frac{2}{\pi}} \right|^2 \int_0^\infty \sin \left( k' r - l \frac{\pi}{2} \right) \sin \left( kr - l \frac{\pi}{2} \right) dr = \delta(k' - k).$$

Повторюючи викладки, зроблені вище для  $l = 0$ , знаходимо, що

$$\frac{\pi}{2} \left| k^l C_l \sqrt{\frac{2}{\pi}} \right|^2 = 1$$

або з точністю до фазового множника

$$C_l = \frac{(-1)^l}{k^l}.$$

Остаточно радіальна функція вільної частинки

$$R_{k,l}(r) = \frac{1}{k^l} \sqrt{\frac{2}{\pi}} r^l \left( -\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right)^l \frac{\sin kr}{r},$$

а її асимптотика при  $r \rightarrow \infty$

$$R_{k,l}(r) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin \left( kr - l \frac{\pi}{2} \right)}{r}.$$

При малих значеннях  $r$ , розкладаючи синус, маємо:

$$R_{k,l}(r) = \frac{1}{k^l} \sqrt{\frac{2}{\pi}} r^l \left( -\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right)^l \frac{1}{r} \sum_{n=0}^{\infty} (-)^n \frac{(kr)^{2n+1}}{(2n+1)!}.$$

Кожне диференціювання разом із множником  $1/r$  зменшує степінь змінної  $r$  на 2. Тобто, диференціюючи  $l$  разів  $r^{2n}$ , отримуємо вираз  $\sim r^{2n-2l}$ . Головний внесок у  $R_{k,l}(r)$ , пропорційний до  $r^l$ , отримуємо, якщо  $n = l$ :

$$\begin{aligned} R_{k,l}(r) &\underset{r \rightarrow 0}{=} \frac{1}{k^l} \sqrt{\frac{2}{\pi}} r^l \left( \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right)^l \frac{k^{2l+1}}{(2l+1)!} r^{2l} \\ &= k^{l+1} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{2^l l!}{(2l+1)!} r^l. \end{aligned}$$

Перейдемо до встановлення асимптотичного вигляду радіальної функції частинки, що рухається в полі з потенціальною енергією  $U$  при  $r \rightarrow \infty$ . Оскільки при  $r \rightarrow \infty$  величина  $U \rightarrow 0$ , то зрозуміло, що залежність радіальної функції  $R_{k,l}$  від відстані  $r$  є такою ж, як і для вільної частинки — може змінитись лише фаза хвильової функції:

$$R_{k,l}(r) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin(kr - l\frac{\pi}{2} + \delta_l)}{r}, \quad r \rightarrow \infty.$$

Тут  $\delta_l$  — додаткова фаза, що “набігає” внаслідок дії поля  $U$ . Для вільної частинки, коли  $U = 0$ , додаткова фаза  $\delta_l = 0$ .

Маючи ці вирази, ми можемо знайти тепер асимптотичний вираз хвильової функції частинки, що розсіюється на силовому центрі. Виберемо таку систему координат, у якій вісь  $z$  напрямлена вздовж імпульсу налітаючої частинки  $\mathbf{k}$ , і розкладемо плоску хвилю в ряд за добутками сферичної функції на радіальну функцію вільної частинки:

$$e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_{l,m} Y_{l,m}(\theta, \varphi) R_{k,l}(r),$$

$A_{l,m}$  — коефіцієнти розкладу. Оскільки  $\mathbf{kr} = kz = kr \cos \theta$  і з лівого боку відсутня залежність від азимутального кута  $\varphi$ , то залишається лише внесок з магнітним квантовим числом  $m = 0$ , коли сферична функція зводиться до полінома Лежандра:

$$Y_{l,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos \theta),$$

$$e^{i\mathbf{kr}} = \sum_{l=0}^{\infty} B_l R_{k,l}(r) P_l(\cos \theta).$$

Коефіцієнти розкладу  $B_l$  знаходимо шляхом порівняння множників біля  $r \cos \theta$  у лівій і правій частинах цієї рівності

$$\frac{(ikr \cos \theta)^l}{l!} = B_l k^{l+1} 2^l \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{l!}{(2l+1)!} r^l \times \frac{(2l)!}{2^l (l!)^2} \cos^l \theta.$$

Звідси маємо

$$B_l = \frac{i^l}{k} \sqrt{\frac{\pi}{2}} (2l+1).$$

Таким чином,

$$e^{i\mathbf{kr}} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{i^l}{k} \sqrt{\frac{\pi}{2}} (2l+1) R_{k,l}(r) P_l(\cos \theta).$$

При  $r \rightarrow \infty$

$$e^{i\mathbf{kr}} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) P_l(\cos \theta) \frac{\sin(kr - l\frac{\pi}{2})}{kr}.$$

Хвильова функція частинки в потенціальному полі  $U$  на великих відстанях буде мати вигляд, який відрізняється від цього додатковою фазою  $\delta_l$  під знаком синуса і сталими  $C_l$ :

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} C_l i^l (2l+1) P_l(\cos \theta) \frac{\sin(kr - l\frac{\pi}{2} + \delta_l)}{kr}.$$



Відніmemo від цього виразу плоску хвилю, і отримаємо за означенням хвильову функцію розсіяної частинки

$$f \frac{e^{ikr}}{r} = \psi_k(\mathbf{r}) - e^{ikr}.$$

Ми не беремо тут до уваги постійної величини  $1/\sqrt{V}$ , яка випадає при визначенні амплітуди розсіяння  $f$ . Отже,

$$f \frac{e^{ikr}}{r} = \frac{1}{kr} \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) P_l(\cos \theta) \times \left\{ C_l \sin \left( kr - l \frac{\pi}{2} + \delta_l \right) - \sin \left( kr - l \frac{\pi}{2} \right) \right\}.$$

Сталі величини  $C_l$  підберемо так, щоб залишалась лише хвиля, яка поширюється від центра. Для цього треба покласти

$$C_l = e^{i\delta_l}.$$

Справді,

$$\begin{aligned} C_l \sin \left( kr - l \frac{\pi}{2} + \delta_l \right) - \sin \left( kr - l \frac{\pi}{2} \right) &= \frac{1}{2i} \left\{ C_l e^{i(kr - l\pi/2 + \delta_l)} \right. \\ &\quad \left. - e^{i(kr - l\pi/2)} - C_l e^{-i(kr - l\pi/2 + \delta_l)} + e^{-i(kr - l\pi/2)} \right\} \\ &= \frac{1}{2i} \left\{ C_l e^{i(kr - l\pi/2 + \delta_l)} - e^{i(kr - l\pi/2)} \right\} \\ &\quad - \frac{1}{2i} e^{-i(kr - l\pi/2)} (C_l e^{-i\delta_l} - 1) = \frac{e^{ikr}}{2i} (-i)^l (e^{2i\delta_l} - 1). \end{aligned}$$

У результаті

$$f = \frac{i}{2k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (1 - e^{2i\delta_l}) P_l(\cos \theta).$$

Цей вираз вирішує задачу зображення повної амплітуди розсіяння через парціальні внески з різними значеннями орбітального квантового числа, які залежать від додаткової фази  $\delta_l$ .

# Повний переріз розсіяння

$$\sigma = \int |f|^2 d\Omega = 2\pi \int_0^\pi |f|^2 \sin \theta d\theta$$

легко знайти, якщо врахувати, що поліноми Лежандра є взаємно ортогональними для різних значень  $l$ , що впливає з ортогональності сферичних функцій:

$$\int_0^\pi P_{l'}(\cos \theta) P_l(\cos \theta) \sin \theta d\theta = \frac{2}{2l+1} \delta_{l'l}.$$

У підсумку

$$\sigma = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} |1 - e^{2i\delta_l}|^2 (2l+1),$$

або

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l.$$

Звідси, зокрема, маємо, що максимальний переріз розсіяння із заданим  $l$  дорівнює  $4\pi(2l+1)/k^2$ .

Повний переріз можна записати через уявну частину амплітуди розсіяння. Справді, з виразу для  $f$  маємо

$$\text{Im} f(\theta) = \frac{1}{2k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (1 - \cos 2\delta_l) P_l(\cos \theta).$$

Оскільки при  $\theta = 0$  поліном  $P_l(1) = 1$ , то

$$\text{Im} f(0) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l.$$

Отже,

$$\sigma = \frac{4\pi}{k} \text{Im} f(0),$$

тобто повний переріз розсіяння визначається уявною частиною амплітуди розсіяння вперед. Це співвідношення називають оптичною теоремою.

**Приклад. Розсіяння на потенціалі твердих сфер.** Нехай потенціальна енергія  $U$  дорівнює нулеві при  $r > a$  і набуває безмежні значення при  $r \leq a$ . Прикладом такої взаємодії є зіткнення більярдних куль діаметром  $a$ . Така функція  $U$  моделює відштовхувальну частину взаємодії, наприклад атомів гелію. Розглянемо внесок у розсіяння  $s$ -хвиль, тобто коли  $l = 0$ . Хвильова функція

$$R_{k,0}(r) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin(kr + \delta_0)}{r}.$$

Для забезпечення умови  $R_{k,0}(r) = 0$  при  $r = a$  необхідно покласти фазу

$$\delta_0 = -ka.$$

Таким чином, амплітуда розсіювання в наближенні  $s$ -розсіяння

$$f = \frac{i}{2k} (1 - e^{-2ika}).$$

При малих значеннях енергії, коли  $ka \ll 1$ , амплітуда

$$f = -a.$$

Цікаво зіставити цю величину з амплітудою розсіяння в борнівському наближенні

$$f = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \nu_q.$$

Тепер коефіцієнт Фур'є енергії взаємодії

$$\nu_q = \frac{2\pi\hbar^2}{m} a,$$

а потенціальна енергія

$$U = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \nu_q e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} = \frac{2\pi\hbar^2}{m} a \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} = \frac{2\pi\hbar^2}{m} a \delta(\mathbf{r}).$$

Цей вираз увів у 1936 році Е. Фермі для опису взаємодії нейтронів з ядрами. Нагадаємо, що тут  $m$  є приведеною масою і для розсіяння двох однакових частинок вона дорівнює половині маси частинки. Наприклад, для двох атомів гелію

$$U = \frac{4\pi\hbar^2}{m} a \delta(\mathbf{r}),$$

$m$  — маса атома.

## § 85. Теорія непружного розсіяння

Нехай частинка з імпульсом  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$  і координатою  $\mathbf{r}$  налітає на систему, що складається із сукупності  $N$  частинок з координатами  $\mathbf{R}_j$ ,  $j = 1, \dots, N$ . Позначимо оператор потенціальної енергії взаємодії налітаючої частинки із системою через  $\hat{V}$ . Він складається із суми енергій взаємодії з кожною частинкою системи

$$\hat{V} = \sum_{j=1}^N U(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|).$$

Для розрахунку диференціального перерізу розсіяння будемо виходити з виразу для ймовірності переходу за одиницю часу:

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fi}|^2 \delta(E_f^{(0)} - E_i^{(0)}).$$

Хвильова функція налітаючої частинки до розсіяння є плоскою хвилею

$$|\mathbf{k}\rangle = \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{\sqrt{V}}.$$

Ми нормуємо хвильові функції на великий об'єм періодичності  $V$ . Початкова енергія  $E_i^{(0)}$  складається із суми енергії частинки  $\hbar^2 k^2 / 2m$  й енергії системи, яку ми позначимо через  $E_A$ :

$$E_i^{(0)} = E_A + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

Індексом  $A$  ми нумеруємо квантові стани системи, а її хвильова функція дорівнює  $|A\rangle$ . Отже, повна початкова хвильова функція добутком хвильових функцій частинки і системи:

$$|i\rangle = |\mathbf{k}\rangle |A\rangle = \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} |A\rangle.$$

У кінцевому стані хвильова функція

$$|f\rangle = |\mathbf{k}'\rangle |A'\rangle = \frac{e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} |A'\rangle,$$

енергія

$$E_f^{(0)} = E_{A'} + \frac{\hbar^2 k'^2}{2m}.$$

матричний елемент оператора збурення

$$V_{fi} = \langle f | \hat{V} | i \rangle.$$

Для його розрахунку розкладемо спочатку функцію  $U$  в ряд Фур'є:

$$U(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \nu_q e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)},$$

$$\nu_q = \int e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}} U(R) d\mathbf{R}.$$

пер

$$V_{fi} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \nu_q \langle \mathbf{k}' | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \mathbf{k} \rangle \sum_{j=1}^N \langle A' | e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j} | A \rangle,$$

$$\langle \mathbf{k}' | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{V} \int e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{k}' - \mathbf{k}}$$

— символ Кронекера. Отже,

$$V_{fi} = \frac{\sqrt{N}}{V} \nu_q \langle A' | \rho_{\mathbf{q}} | A \rangle,$$

де  $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ , а

$$\rho_{\mathbf{q}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j}.$$

Ймовірність переходу за одиницю часу

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{N}{V^2} |\nu_q|^2 |\langle A' | \rho_{\mathbf{q}} | A \rangle|^2 \delta \left( \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + E_{A'} - E_A \right).$$

Якщо цей вираз поділити на величину налітаючого потоку

$$j_0 = \frac{\hbar k}{m} \frac{1}{V},$$

підсумувати за всіма значеннями імпульсу частинки після розсіювання  $\mathbf{k}'$ , а також за усіма початковими станами системи  $|A\rangle$ , у яких вона знаходиться з імовірністю  $w_A$ , і за усіма кінцевими станами  $|A'\rangle$ , то ми знайдемо повний переріз непружного розсіювання:

$$\sigma = \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{A'} \sum_A w_A w_{i \rightarrow f} \left/ \frac{\hbar k}{m} \frac{1}{V} \right.$$

Імовірність реалізації початкового рівноважного стану системи частинок визначається розподілом Больцмана

$$w_A = \frac{e^{-E_A/T}}{Z},$$

де статистична сума

$$Z = \sum_A e^{-E_A/T}.$$

Таким чином,

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{1}{\hbar k/mV} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k}' \sum_A \sum_{A'} w_A \frac{2\pi}{\hbar} \frac{N}{V^2} |\nu_q|^2 \\ &\times |\langle A' | \rho_q | A \rangle|^2 \delta \left( \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + E_{A'} - E_A \right). \end{aligned}$$

Тут уже ми перейшли від підсумовування за хвильовими векторами до інтегрування. Для того щоб скористатись властивістю  $\delta$ -функції, перейдемо до сферичних координат:

$$\int d\mathbf{k}' = \int d\Omega \int k'^2 dk'$$

і введемо нову змінну

$$\omega = \frac{\hbar}{2m} (k^2 - k'^2),$$

$$d\omega = -\frac{\hbar}{m} k' dk'.$$

Величина  $\hbar\omega$  дорівнює зменшенню енергії частинки при розсіянні. З рівняння для  $\omega$  визначаємо й межі інтегрування при заданому початковому значенні  $k$ . Тепер повний переріз

$$\sigma = \frac{1}{\hbar k/mV} \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{2\pi}{\hbar} \frac{N}{V^2} \int d\Omega \int \frac{m}{\hbar} d\omega k' \\ \times \sum_A \sum_{A'} w_A |\nu_q|^2 |\langle A' | \rho_q | A \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_A - E_{A'}).$$

Знак мінус від  $d\omega$  зникає внаслідок заміни місцями меж інтегрування. Використаємо інтегральне зображення  $\delta$ -функції

$$\delta(\hbar\omega + E_A - E_{A'}) = \frac{1}{\hbar} \delta\left(\omega + \frac{E_A - E_{A'}}{\hbar}\right) \\ = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i[\omega + (E_A - E_{A'})/\hbar]t} dt$$

і для перерізу розсіяння отримуємо:

$$\sigma = \frac{m^2}{k\hbar^3} \int d\Omega \int \frac{d\omega}{(2\pi)^2} k' |\nu_q|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \\ \times N \sum_A \sum_{A'} w_A \frac{1}{2\pi\hbar} e^{iE_{A'}t/\hbar} \langle A' | \rho_q | A \rangle e^{-iE_A t/\hbar} \langle A | \rho_{-q} | A' \rangle$$

або

$$\sigma = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \frac{1}{k} N \int d\Omega \int d\omega k' |\nu_q|^2 \frac{1}{2\pi} \\ \times \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_A \sum_{A'} w_A \langle A' | \rho_q(t) | A \rangle \langle A | \rho_{-q}(0) | A' \rangle.$$

Ми ввели зображення Гайзенберґа для величини  $\rho_q$ :

$$\rho_q(t) = e^{i\hat{H}t/\hbar} \rho_q e^{-i\hat{H}t/\hbar},$$

$$\rho_q(0) = \rho_q,$$

$$\langle A' | \rho_q(t) | A \rangle = e^{iE_{A'}t/\hbar} \langle A' | \rho_q | A \rangle e^{-iE_A t/\hbar}.$$

Далі маємо

$$\begin{aligned} & \sum_A \sum_{A'} w_A \langle A | \rho_{-\mathbf{q}}(0) | A' \rangle \langle A' | \rho_{\mathbf{q}}(t) | A \rangle \\ &= \sum_A w_A \langle A | \rho_{-\mathbf{q}}(0) \rho_{\mathbf{q}}(t) | A \rangle = \langle \rho_{-\mathbf{q}}(0) \rho_{\mathbf{q}}(t) \rangle, \end{aligned}$$

де кутовими дужками позначено повне усереднення — квантово-механічне і статистичне. Отже, повний переріз розсіяння

$$\sigma = \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \frac{1}{k} N \int d\Omega \int d\omega |\nu_q|^2 k' S(q, \omega),$$

де величину

$$S(q, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \rho_{-\mathbf{q}}(0) \rho_{\mathbf{q}}(t) \rangle$$

називають “динамічний структурний фактор”. Він відіграє центральну роль у теорії непружного розсіяння. Величину  $S(q, \omega)$  називають також функцією Ван Хова на честь бельгійського фізика-теоретика Леона Ван Хова, який увів її в 1954 році.

При виведенні цієї формули ми ввели зображення Гайзенберга і залежність від часу  $t$  для оператора  $\rho_{\mathbf{q}}$ . Залежність від часу можна “перекинути” на оператор  $\rho_{-\mathbf{q}}$ . У результаті отримаємо

$$\langle \rho_{-\mathbf{q}}(0) \rho_{\mathbf{q}}(t) \rangle = \langle \rho_{-\mathbf{q}}(-t) \rho_{\mathbf{q}}(0) \rangle.$$

Крім того, ця величина не залежить і від напрямку вектора  $\mathbf{q}$ , оскільки в розкладі в ряд Фур’є потенціальної енергії  $U(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|)$  при підсумовуванні за  $\mathbf{q}$  можна зробити заміну  $\mathbf{q}$  на  $-\mathbf{q}$ . Отже,

$$\langle \rho_{-\mathbf{q}}(-t) \rho_{\mathbf{q}}(0) \rangle = \langle \rho_{\mathbf{q}}(-t) \rho_{-\mathbf{q}}(0) \rangle = \langle \rho_{\mathbf{q}}(0) \rho_{-\mathbf{q}}(t) \rangle.$$

Уведемо двічі диференціальний переріз розсіяння, який вимірюється експериментально:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k'}{k} N \left| \frac{m}{2\pi\hbar^2} \nu_q \right|^2 S(q, \omega).$$



Він дорівнює відношенню кількості частинок, що розсіюються за одиницю часу в одиницю тілесного кута з розрахунку на одиничний інтервал енергії, до величини падаючого потоку. Якщо використати вираз для амплітуди розсіювання в борнівському наближенні, то

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k'}{k} N |f|^2 S(q, \omega).$$

Непружне розсіювання дає змогу визначити як просторову, так і енергетичну структуру речовини. Справді, якщо проінтегрувати  $S(q, \omega)$  за всіма частотами  $\omega$ , то отримаємо статичний структурний фактор системи  $S_q$ , який дає інформацію про її просторову структуру. Маємо

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega S(q, \omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} \langle \rho_{\mathbf{q}}(0) \rho_{-\mathbf{q}}(t) \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dt \delta(t) \langle \rho_{\mathbf{q}}(0) \rho_{-\mathbf{q}}(t) \rangle = \langle \rho_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}} \rangle, \\ S_q &= \langle \rho_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}} \rangle. \end{aligned}$$

Таким чином,

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega S(q, \omega) = S_q.$$

Далі динамічний структурний фактор можна записати в розгорнутому вигляді:

$$\begin{aligned} S(q, \omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_A w_A \langle A | \rho_{-\mathbf{q}} e^{i\hat{H}t/\hbar} \rho_{\mathbf{q}} e^{-i\hat{H}t/\hbar} | A \rangle \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_A \sum_{A'} w_A e^{i(E_{A'} - E_A)t/\hbar} \\ &\quad \times \langle A | \rho_{-\mathbf{q}} | A' \rangle \langle A' | \rho_{\mathbf{q}} | A \rangle \\ &= \sum_A \sum_{A'} w_A |\langle A' | \rho_{\mathbf{q}} | A \rangle|^2 \delta \left( \omega - \frac{E_{A'} - E_A}{\hbar} \right). \end{aligned}$$

Отже, величина  $S(q, \omega)$  має  $\delta$ -подібні піки для частот  $\omega = (E_{A'} - E_A)/\hbar$ , що дорівнюють різниці рівнів енергії системи, на якій розсіюється частинка. Насправді контур динамічного структурного фактора внаслідок квазістаціонарності станів є розширеним. Таким чином, динамічний структурний фактор має виразні максимуми, положення яких і визначає енергетичні рівні досліджуваної системи.

Наприклад, пучок ядер  ${}^3\text{He}$  непружно розсіюється на мішені, яка складається з атомів свинцю-208. У результаті цього ядро  ${}^{208}\text{Pb}$  переходить із деякого початкового стану з енергією  $E_A$  в збуджений стан, енергія якого дорівнює  $E_{A'}$ . Частинка  ${}^3\text{He}$  реєструється приладами з енергією

$$\frac{\hbar^2 k'^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + E_A - E_{A'},$$

де  $\hbar^2 k^2/2m$  – кінетична енергія ядра  ${}^3\text{He}$ , яке падає на мішень. Для певного кута розсіяння за різницею енергій

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k'^2}{2m},$$

на якій спостерігається максимум динамічного структурного фактора, визначають енергетичний спектр ядер  ${}^{208}\text{Pb}$ . Головним у такому експерименті є точне вимірювання енергій розсіяних частинок, зокрема за довжиною треків в емульсії.

Інший приклад — це непружне розсіяння нейтронів у рідкому  ${}^4\text{He}$ . У цьому випадку нейтрон, що взаємодіє з ядрами атомів  ${}^4\text{He}$ , збуджує всю їхню сукупність. Тобто нейтрон віддає енергію  $\hbar\omega$  й імпульс  $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$  рідині як цілому. Типовий пік динамічного структурного фактора рідкого  ${}^4\text{He}$ , визначеного методом непружного розсіяння нейтронів, тобто вимірюванням двічі диференціального перерізу розсіяння, нагадує профіль ширини спектральної лінії атома (див. §56). Експериментальні профілі динамічного структурного фактора моделюють, як правило, гаусівською або лоренцівською кривою. На рис. 73 зображено визначений за положенням цих піків енергетичний спектр рідкого  ${}^4\text{He}$  залежно від хвильового вектора  $q$ . Про цей спектр говорять як про спектр елементарних збуджень.

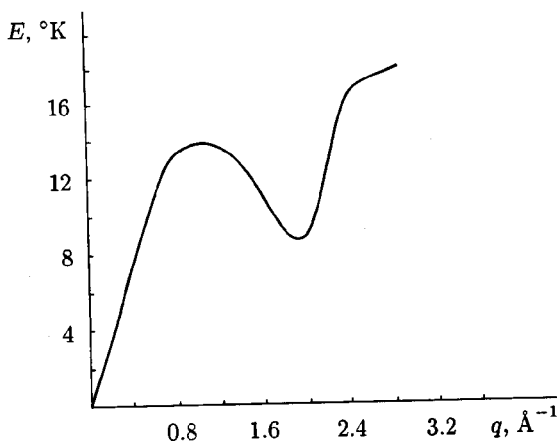


Рис. 73. Енергетичний спектр рідкого  $^4\text{He}$ .

В області малих значень хвильового вектора  $\mathbf{q}$  збудження описують звукові коливання, енергія яких  $E_q = \hbar qc$ ,  $c$  – швидкість звуку. Ці збудження називають фононами. Біля точки  $q = q_0 \simeq 1.91 \text{ \AA}^{-1}$  енергетичний спектр має характерний мінімум  $E_{q_0} = \Delta \simeq 8.6^{\circ}\text{K}$ . Ці збудження називають ротонами. Назва походить від помилкового приписування їм вихрових рухів у рідині. Насправді механізм утворення цієї резонансної ділянки спектра пов'язаний з існуванням характерного для рідин ближнього порядку: коли найближчі сусіди вибраного атома розташовані на відстані, що дорівнює середній міжатомній відстані  $a$ . У впорядкованих структурах, як ми бачили на прикладі поліенового ланцюжка та кільцевих органічних молекул, енергія є пропорційною до  $\cos qa$  і має характерні резонанси при

$$qa = 2\pi n, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Перший такий резонансний мінімум повинен виникати в околі точки  $q_0 = 2\pi/a$ . Це й спостерігається в експерименті.

Із збільшенням хвильового вектора  $q$  ширина піків динамічного структурного фактора збільшується. Це ускладнює ідентифікацію положення їхніх максимумів, а починаючи з деяких значень  $q = q_c$ , вона стає просто неможливою. Це означає, що час життя таких квазістаціонарних станів є дуже малим. Сильне загасання цих станів вказує на те, що вони просто-напросто відсутні, а таке квантове число, як хвильовий вектор, стає неадекватним для їх опису<sup>1</sup>.

Великий декримент загасання цих станів зумовлений тим, що елементарні збудження розпадаються на два і більше. Імовірність такого розпаду сильно зростає при підході до значення  $q \simeq 2.7 \text{ \AA}^{-1}$ , яке і є точкою закінчення спектра. Головний внесок у цей механізм дає ймовірність розпаду збуджень з енергією  $2\Delta$  на два збудження з енергіями  $\Delta$  і хвильовими векторами  $q = q_0$ , тобто на два ротони, що розлітаються під кутом  $\theta = \pi/2$ . Причому закон збереження імпульсу дає  $q_c = 2q_0 \sin(\theta/2) = q_0\sqrt{2} \simeq 2.7 \text{ \AA}^{-1}$ , що відповідає спостережуваному значенню.

Динамічний структурний фактор повністю визначається своїми моментами  $\int_{-\infty}^{\infty} \omega^n S(q, \omega) d\omega$ . Як ми бачили, нульовий момент, коли  $n = 0$ , дорівнює статичному структурному факторові  $S_q$ . Неважко обчислити перший момент:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \omega S(q, \omega) d\omega &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \omega e^{-i\omega t} \langle \rho_{\mathbf{q}}(0) \rho_{-\mathbf{q}}(t) \rangle \\ &= -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \langle \rho_{\mathbf{q}}(0) \rho_{-\mathbf{q}}(t) \rangle \frac{d}{dt} e^{-i\omega t} \\ &= i \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \rho_{\mathbf{q}}(0) \rho_{-\mathbf{q}}(t) \rangle \frac{d}{dt} \delta(t) \\ &= -i \int_{-\infty}^{\infty} dt \delta(t) \frac{d}{dt} \langle \rho_{\mathbf{q}}(0) \rho_{-\mathbf{q}}(t) \rangle = -i \langle \rho_{\mathbf{q}}(0) \dot{\rho}_{-\mathbf{q}}(t) \rangle \Big|_{t=0}, \end{aligned}$$

<sup>1</sup>Наведемо ще один приклад системи, у якій, унаслідок сильного загасання, немає стаціонарних станів. Келих із звичайним вином, якщо ним цокатись, дзвенить через утворення в ньому стоячих хвиль, а келих із шампанським — ні. Бульбашки в шампанському є резонаторами, у яких збуджуються вимушені коливання. Оскільки ці резонатори мають загасання і їх є багато, то енергія звукових хвиль сильно поглинається.

З рівняння руху маємо

$$\dot{\rho}_{-\mathbf{q}}(t) = \frac{[\rho_{-\mathbf{q}}(t), \hat{H}]}{i\hbar},$$

де  $\hat{H}$  — гамільтоніан системи.

Отже,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \omega S(q, \omega) d\omega = -\frac{1}{\hbar} \langle \rho_{\mathbf{q}} [\rho_{-\mathbf{q}}, \hat{H}] \rangle.$$

Якщо виходити з формули для  $S(q, \omega)$ , у якій замість  $\langle \rho_{\mathbf{q}}(0) \rho_{-\mathbf{q}}(t) \rangle$  стоїть  $\langle \rho_{-\mathbf{q}}(-t) \rho_{\mathbf{q}}(0) \rangle$ , то отримаємо, що

$$\int_{-\infty}^{\infty} \omega S(q, \omega) d\omega = \frac{1}{\hbar} \langle [\rho_{-\mathbf{q}}, \hat{H}] \rho_{\mathbf{q}} \rangle.$$

Зручно цей перший момент динамічного структурного фактора записати у вигляді півсуми двох останніх виразів

$$\int_{-\infty}^{\infty} \omega S(q, \omega) d\omega = \frac{1}{2\hbar} \langle [[\rho_{-\mathbf{q}}, \hat{H}], \rho_{\mathbf{q}}] \rangle.$$

Нехай гамільтоніан системи має вигляд

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 + \Phi,$$

де  $\Phi$  — потенціальна енергія. Комутатор

$$[\rho_{-\mathbf{q}}, \hat{H}] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N [\rho_{-\mathbf{q}}, \nabla_j^2] = -\frac{\hbar^2 q^2}{2m} \rho_{-\mathbf{q}} + \frac{\hbar^2}{m} \sum_{j=1}^N \frac{e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_j}}{\sqrt{N}} (i\mathbf{q} \nabla_j),$$

а подвійний комутатор

$$[[\rho_{-\mathbf{q}}, \hat{H}], \rho_{\mathbf{q}}] = \frac{\hbar^2}{m} \sum_{j=1}^N \frac{e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_j}}{\sqrt{N}} i\mathbf{q} [\nabla_j, \rho_{\mathbf{q}}] = \frac{\hbar^2 q^2}{m}.$$

У результаті отримуємо

$$\int_{-\infty}^{\infty} \omega S(q, \omega) d\omega = \frac{\hbar q^2}{2m}.$$

**Приклад. Енергетичний спектр квантової рідини.** Якщо припустити, що динамічний структурний фактор має лише один  $\delta$ -подібний пік

$$S(q, \omega) = S_q \delta(\omega - E_q/\hbar),$$

де  $E_q$  — енергія елементарних збуджень, то його перший момент дає:

$$\frac{S_q E_q}{\hbar} = \frac{\hbar q^2}{2m}.$$

Тобто ми припускаємо, що існують лише елементарні збудження, пов'язані з флюктуаціями густини частинок системи. Звідси знаходимо вираз для енергетичного спектра квантової рідини, відомий як формула Фейнмана (1953 р.):

$$E_q = \frac{\hbar^2 q^2}{2m S_q}.$$

Такий же результат отримаємо в припущенні, що контур  $S(q, \omega)$  має лоренцівський або гауссівський профіль. Вперше енергетичний спектр рідкого  ${}^4\text{He}$  (з явним виразом для  $S_q$ ) на прикладі моделі слабконеідеального бозе-газу ще у 1947 році обчислив М. М. Боголюбов<sup>2</sup>.

Цей вираз є точним при  $q \rightarrow 0$ , тобто в області звукових коливань:

$$E_q = c \hbar q, \quad S_q = \frac{\hbar q}{2mc},$$

$c$  — швидкість звуку. З високою точністю ці співвідношення перевірені на рідкому  ${}^4\text{He}$  в нейтронних дифракційних експериментах.

В області більших значень хвильового вектора формула Фейнмана дає для  ${}^4\text{He}$  лише якісні результати. Зокрема енергія  $E_q$  має характерний ротонний мінімум (але завищений удвічі), спричинений існуванням максимуму структурного фактора, який свідчить про наявність ближнього порядку в рідині.

---

<sup>2</sup>М. М. Боголюбов (1909–1992) зробив видатний внесок у різні ділянки сучасної математики, фізики, механіки. Працював у Києві, Чернівцях, Москві, Дубні, неодноразово бував у Львові. У Києві заснував Інститут теоретичної фізики Академії наук України, який названо тепер його ім'ям.

## ПІСЛЯМОВА

На цьому завершуємо виклад квантової механіки. Багато цікавих проблем залишилось нерозглянутими, деяких питань ми лише торкнулись в надії зацікавити Читача; є питання, які сьогодні можливо розглянути лише в спеціальних курсах. Однак Читач, який засвоїв цей матеріал, терпеливо і мужньо пройшовши його від початку до кінця, здобуде достатньо глибоке розуміння квантовомеханічних законів, за допомогою яких Природа керує усім тим, що ми спостерігаємо навколо себе.

Автор мав спокусу (якої не позбувся й тепер) завершити книжку спеціальним обговоренням філософських проблем основ квантової механіки, виклавши свої погляди, хоча достатньою мірою вони представлені в різних місцях цього підручника. Таке обговорення, мабуть, найкраще проводити як дискусії, у результаті яких можна дійти до тоншого розуміння того, чому саме так улаштований Наш Світ. Зазначимо, що автор далекий від тієї думки, ніби вичерпно пізнавати навколишній світ можна лише послідовним нарощуванням логічних зв'язків у вигляді тверджень та рівнянь. Є інші підходи, які не потребують мови рівнянь, а використовують, наприклад, засоби мистецтва. Ці різні шляхи взаємодоповнювальні. Саме тому ми намагались проводити порівняння різних явищ, що описуються квантовомеханічними законами та законами класичної фізики, наводили аналогії з історії, музики, мистецтва... Тут ми стикаємось із відомою проблемою двох культур, із взаємодією образного та логічного мислення.

... Можливо, Природа "підсовує" нам лише те, що ми хочемо побачити. Можливо, справжнє розуміння вона віддаляє на межу можливостей нашого розуму, де воно лише мерехтить. Але важливим є те, що просте слово "цікаво" керує нами в нестримному прагненні пізнати всю її Красу.

## Список рекомендованой литературы

- [1] *Давыдов А. С.* Квантовая механика. М.: Наука, 1973.
- [2] *Блохинцев Д. И.* Основы квантовой механики. М.: Наука, 1983.
- [3] *Ютновський І. Р.* Квантова механіка. Київ: Либідь, 1995.
- [4] *Глауберман А. Ю.* Квантова механіка. Львів: Вид-во Львів. ун-ту, 1962.
- [5] *Федорченко А. М.* Теоретична фізика.: У 2 т. Київ: Вища школа, 1993. Т.2.
- [6] *Соколов А. А., Тернов И. М., Жуковский В. И.* Квантовая механика. М.: Наука, 1979.
- [7] *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Наука, 1989.
- [8] *Дирак П. А. М.* Принципы квантовой механики. М.: Наука, 1979.
- [9] *Фок В. А.* Начала квантовой механики. М.: Наука, 1976.
- [10] *Ферми Е.* Квантовая механика: Конспект лекций. М.: Мир, 1968.
- [11] *Шифф Л.* Квантовая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1959.
- [12] *Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М.* Фейнмановские лекции по физике: В 9 т. М.: Мир, 1966. Т. 8, 9.
- [13] *Фейнман Р., Хибс А.* Квантовая механика и интегралы по траекториям. М.: Мир, 1968.



- [14] *Левич В. Г., Вдовин Ю. А., Мямлин В. А.* Курс теоретической физики: В 2 т. М.: Наука, 1971. Т.2.
- [15] *Зоммерфельд А.* Строение атома и спектры. М.: Изд-во иностр. лит., 1957. Т.2.
- [16] *Мессиа А.* Квантовая механика: В 2 т. М.: Наука, 1978.
- [17] *Кемпфер Ф.* Основные положения квантовой механики. М.: Мир, 1967.
- [18] *Вакарчук І. О., Кулій Т. В., Книгініцький О. В., Ткачук В. М.* Збірник задач з квантової механіки. Львів, Львівський університет, 1997.
- [19] *Гречко Л. Г., Сугаков В. И., Томасевич О. Ф. и др.* Сборник задач по теоретической физике. М.: Высшая школа, 1972.
- [20] *Флюгге З.* Задачи по квантовой механике: В 2 т. М.: Мир, 1974.
- [21] *Иродов Е. И.* Сборник задач по атомной и ядерной физике. М.: Наука, 1966.
- [22] *Галицкий В. М., Карнаков Б. М., Коган В. И.* Задачи по квантовой механике. М.: Наука, 1981.

## Іменний покажчик

- Ааронов Я., 36  
Айнштайн А., 12, 13, 17, 19,  
28, 370, 433, 439, 440,  
512  
Ампер А., 22  
Андерсон К. Д., 20, 479  
Архімед, 138  
Бабій Б. Т., 386  
Бальмер Й., 15  
Барґман В., 49  
Бардін Дж., 324  
Бессель Ф.-В., 22  
Боголюбов М. М., 610  
Бозе Ш., 164, 512  
Больцман Л., 11  
Бом Д. Дж., 36  
Бор Н., 14–16, 19, 20, 110, 279  
Борн М., 13, 17–19, 26, 32, 586  
Бріллюєн Л., 190  
Бройль Л. де, 16, 17, 34, 54  
Буняковський В. Я., 72  
Вільсон В., 15  
Вільсон К., 316  
Вільсон Р. В., 181, 413  
Він В., 10  
Вінер Н., 19  
Ван Хов Л., 604  
Ватсон Д., 181  
Вейль Г., 19, 97, 479  
Вентцель Г., 190  
Гільберт Д., 19  
Гайдеггер М., 311  
Гайзенберг В., 18, 19, 72, 147,  
243, 356, 518  
Гайтлер В., 553  
Гамільтон У. Р., 209, 246  
Гельмгольц Г. Л. Ф., 209  
Геродот, 138  
Герц Г., 12  
Гюйгенс Х., 22  
Гайгер Г., 183, 184  
Галілей Г., 21, 22, 98  
Гамов Г. А., 181  
Гаудсміт С., 243  
Глаубер Р., 111, 165  
Грассман Г., 513  
Дірак П. А. М., 17, 19, 20, 38,  
51, 114, 130, 209, 353,  
453, 463, 479, 481, 512  
Дебай П., 13, 15, 17  
Девіссон К., 18, 25  
Декарт Р., 195  
Джермер Л., 18, 25  
Джеффріс Г., 190  
Джинс Дж. Х., 10  
Джозефсон Б. Д., 39, 40, 504  
Евклід, 138  
Еддінгтон А. С., 504  
Ейлер Л., 209  
Ейрі Є. Б., 195  
Еренфест П., 139, 185, 202  
Ерстед Х., 22  
Есакі Л., 40  
Етвеш Р., 22

Живер І., 40  
Зоммерфельд А., 15, 449, 451,  
452  
Йордан П., 18, 19  
Йост Р., 316  
Казимир Г., 376  
Калуца Т., 302  
Кант І., 297  
Карман Т., 13  
Кеплер Й., 14, 21  
Кліффорд У. К., 455  
Клазіус Р. Ю. Е., 143  
Коперник М., 21  
Крік Ф., 181  
Крамерс Г. А., 190, 243  
Кроніг Р., 243  
Кулон Ш., 22  
Купер Л., 324  
Куш П., 489  
Ляйбніц Г. В., 209  
Лагранж Ж. Л., 209  
Ланде А., 508  
Лаплас П. С., 28, 298  
Лемб У., 500  
Ленард Ф., 12  
Ленц В., 298  
Лондон Ф., 37, 553  
Льюїс Г. Н., 12, 370  
Міліянчук В. С., 329  
Міллікен Р., 13  
Мебіус А. Ф., 195  
Мисько Е., 548  
Мопертюї П.-Л. М. де, 209  
Нейман Й. фон, 28  
Нетер Е., 209  
Неттол Дж., 183, 184  
Ньютон І., 21, 22, 138  
Пастер Л., 242  
Патик В., 548

Паулі В., 243, 302, 513, 515  
Пензіас А. А., 181, 413  
Планк М., 9, 11, 12, 209, 370  
Пуанкаре А., 439, 440  
Рідберг Й. Р., 277  
Рітц В., 15  
Раман Ч., 53  
Рамзауер К., 18  
Резерфорд Е., 14, 362, 579  
Релей Дж., 10, 190  
Рубінович В., 31, 400  
Рунге К., 298  
Стокс Дж. Є., 195  
Столетов О. Г., 12  
Томас Л., 494, 542  
Томонага С., 22  
Томсон Г. П., 18, 25  
Уленбек Дж., 243  
Фарадей М., 22  
Фейнман Р., 17, 22, 51, 209,  
610  
Фермі Е., 359, 512, 542, 599  
Ферма П., 209  
Фок В. А., 538  
Фраунгофер Й., 386  
Хартрі Д. Р., 538  
Цицерон, 138  
Швінгер Ю., 22  
Шварц Г. А., 72  
Шріффер Дж., 324  
Шредингер Е., 17-20, 53, 54,  
111, 130-132, 165,  
279, 302, 441, 518

Навчальне видання

*Вакарчук  
Іван Олександрович*

## **КВАНТОВА МЕХАНІКА**

Підписано до друку 30.09.98. Формат  $60 \times 90^{1/16}$ .  
Папір офс. Гарн. Times. Друк офс. Умовн. друк. арк. 38,5.  
Умовн. фарбовідб. 38,5. Обл. вид. арк. 30,17. Тираж 3000.  
Зам. 851.

Львівський державний університет імені Івана Франка  
290602 Львів, вул. Університетська, 1

Жовківська книжкова друкарня видавництва Отців  
Василіян (Місіонер).  
292310, м. Жовква Львівської області, вул. Василянська, 8  
Зам. № 936

